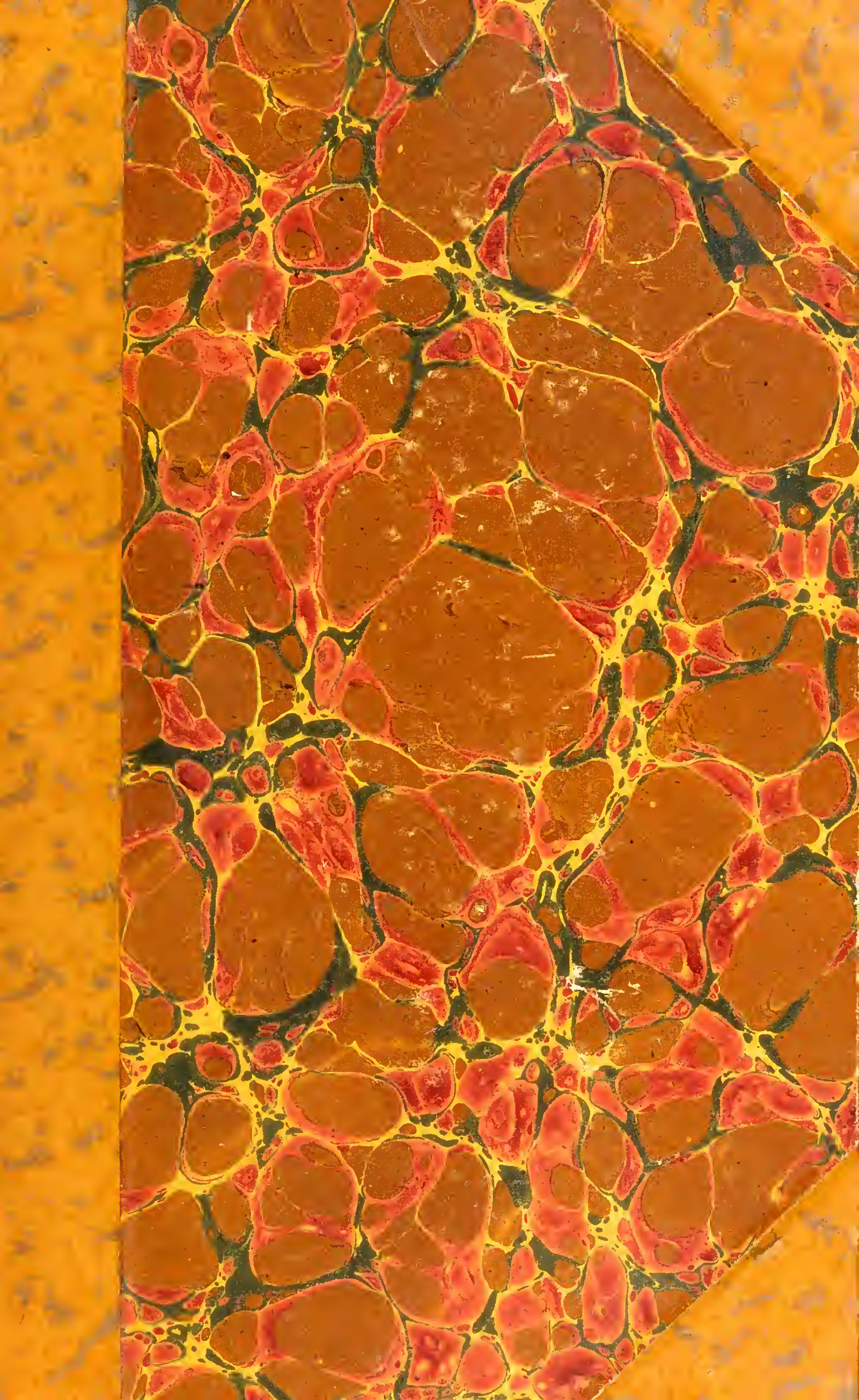


ANLEITUNG

ZUR

AUSMITTELUNG DER GIFTE

UND ZUR

ERKENNUNG DER BLUTFLECKEN

BEI

GERICHTLICH-CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

ANLEITUNG

ZUR

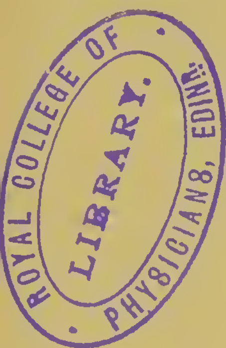
AUSMITTELUNG DER GIFTE

UND ZUR

ERKENNUNG DER BLUTFLECKEN

BEI

GERICHTLICH-CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN.



SIEBENTE AUFLAGE,

NEU BEARBEITET

VON

DR. ROBERT OTTO,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER HERZOGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU BRAUNSCHWEIG,
GEH. HOF- UND MEDICINALRATH.

FÜR CHEMIKER, APOTHEKER, MEDICINALBEAMTE UND JURISTEN,
LEITFADEN IN LABORATORIEN UND BEI VORTRÄGEN.

MIT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN UND EINER FARBIGEN TAFEL.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1896.

VORWORT ZUR SIEBENTEN AUFLAGE.

Bei der Bearbeitung der vorliegenden Ausgabe der „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte“ haben mir wiederum die bei der Abfassung der früheren Ausgaben des kleinen Werkes mit Erfolg verwendeten und zuletzt im Vorworte für die sechste Auflage entwickelten Gesichtspunkte zur Richtschnur gedient. So hoffe ich, dass das Buch dieselbe freundliche Aufnahme finden wird, deren es sich bisher zu erfreuen gehabt hat, zumal ihm durch Neuaufnahme einiger Alkaloide, des Kaliumchlorats und der sich auf die Verwerthung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie der auf den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen beziehenden reichsgesetzlichen Bestimmungen, endlich auch der amtlichen Vorschrift, betreffend die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn, wie ich glaube, eine nicht unwesentliche und zeitgemässe Bereicherung zu Theil geworden ist. Einem mehrfach geäusserten Wunsche nachkommend, habe ich die Orientirung sowie das Auffinden der einzelnen Gegenstände in dem Buche durch vermehrte und deutlichere Bezeichnung der verschiedenen Abschnitte und schliesslich wiederum durch ein ausführliches alphabetisches Sach-Verzeichniss zu erleichtern gesucht. Für die sachgemässe Anfertigung des letzteren bin ich Herrn Corpsstabsapotheker Weichelt in Coblenz zu Dank verpflichtet.

Braunschweig, im Juni 1896.

Robert Otto.

INHALTSÜBERSICHT.

Einleitung.

Die gerichtliche Chemie ist die analytische Chemie, angewandt zur Aufsuchung von Giften in gerichtlichen Fällen, also bei vermutheten oder erfolgten Vergiftungen, entweder Selbstvergiftungen (absichtlichen oder nicht absichtlichen) oder Vergiftungen Anderer.

Was Gegenstand der Untersuchung werden kann, lässt sich erschöpfend nicht angeben; die verschiedenartigsten Dinge können es sein. Am gewöhnlichsten sind es Speisen, Erbrochenes, Mageninhalt, Darminhalt; aber auch Blut, Harn, Organe, z. B. Leber, müssen nicht selten untersucht werden, um zu ermitteln, ob das Gift aus den ersten Wegen (Magen, Darmcanal) in das Blut übergegangen ist. In einem Falle entschied die Untersuchung eines Rostfleckens auf einem Ofen über Leben und Tod des Angeklagten. Reste von Substanzen, die zur Vergiftung dienten, kommen begreiflich ebenfalls vor. Sie finden sich namentlich fast immer bei Vergiftungen durch Verwechselung oder aus Unvorsichtigkeit, nicht minder bei Selbstvergiftungen, wenn kein Grund vorlag, diese zu verheimlichen. Aber auch bei Vergiftungen Anderer fehlen sie nicht häufig, ungeachtet der Bemühungen, jede Spur des Giftes zu beseitigen und die Quelle desselben zu verstecken.

Ausser zur Aufsuchung von Giften wird der Chemiker auch benutzt, um zu entscheiden, ob Flecken auf Kleidern, Fussböden, Erde, Messern, Beilen u. s. w. Blutflecken sind oder nicht.

Kann der Chemiker die zu untersuchenden Substanzen nicht persönlich von dem Gerichte in Empfang nehmen, so erhält er sie, gehörig bezeichnet, in passenden Behältern, welche durch eine haltbare Tectur und mehrere mittelst desselben Petschaftes in gutem Lacke hergestellte Siegelabdrücke dergestalt verschlossen sind, dass es unmöglich ist, zu dem Inhalte der Gefässe ohne deutlich wahrnehmbare Beschädigung ihres Umschlages oder Siegelverschlusses zu gelangen [1]).

---

[1]) Das Verschliessen der Gefässe, wie das Oeffnen derselben muss vorsichtig ausgeführt werden, so dass dabei nichts von dem Packmaterial, z. B. Siegellack und mit diesem Blei- oder Quecksilberverbindungen, in die Objecte gelangt. Husemann hat von einem Falle berichtet, wo bei der Untersuchung von Organtheilen Blei gefunden wurde und sich herausstellte, dass dasselbe durch die Mennige des Siegellacks den Objecten mitgetheilt war. Als Behälter wähle man zweckmässig solche von Glas oder Porzellan. Irdene Gefässe sind nicht anwendbar oder nur dann, wenn ihre Glasur keine giftigen Substanzen (Bleiglasur) enthält.

Der chemischen Untersuchung geht stets die genaue Besichtigung, eventuell Durchsuchung der Substanzen voran.

Sind verschiedenartige Dinge zur Untersuchung gegeben, so müssen sie einzeln untersucht werden, so z. B. die Speisen, das Erbrochene, der Magen- und Darminhalt, Organe u. s. w.

Sie müssen dann, selbstverständlich, auch gesondert dem Chemiker zur Untersuchung übergeben werden. In Preussen ist durch das „Regulativ für das Verfahren der Gerichtsärzte bei den gerichtlichen Untersuchungen menschlicher Leichen“ vom 13. Februar 1875 festgesetzt worden, wie bei der Entnahme der zu untersuchenden Theile zu verfahren ist und in welcher Weise dieselben von einander zu sondern sind. Der betreffende §. 22 des Regulativs, welches im Wesentlichen auch für das Herzogthum Braunschweig Gültigkeit erlangt hat, verordnet Folgendes:

„Bei Verdacht einer Vergiftung beginnt die innere Besichtigung mit der Bauchhöhle. Es ist dabei vor jedem weiteren Eingriff das äussere Aussehen der oberen Baucheingeweide, ihre Lage und Ausdehnung, die Füllung ihrer Gefässe und der etwaige Geruch zu ermitteln.

In Bezug auf die Gefässe ist hier, wie an anderen wichtigen Organen, stets festzustellen, ob es sich um Arterien oder Venen handelt, ob auch die kleineren Verzweigungen oder nur Stämme und Stämmchen bis zu einer gewissen Grösse gefüllt sind, und ob die Ausdehnung der Gefässlichtung eine beträchtliche ist oder nicht.

Alsdann werden um den untersten Theil der Speiseröhre dicht über dem Magenmunde, sowie um den Zwölffingerdarm unterhalb der Einmündung des Gallenganges doppelte Ligaturen gelegt und beide Organe zwischen denselben durchschnitten. Hierauf wird der Magen mit dem Zwölffingerdarm im Zusammenhange herausgeschnitten, wobei jede Verletzung derselben sorgfältig zu vermeiden ist. Die Oeffnung geschieht in der im §. 21 angegebenen Weise (siehe unten).

Es wird sofort der Inhalt nach Menge, Consistenz, Farbe, Zusammensetzung, Reaction und Geruch bestimmt und in ein reines Gefäss von Porzellan oder Glas gethan.

Sodann wird die Schleimhaut abgespült und ihre Dicke, Farbe, Oberfläche, Zusammenhang untersucht, wobei sowohl dem Zustande der Blutgefässe, als auch dem Gefüge der Schleimhaut besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden und jeder Hauptabschnitt für sich zu behandeln ist. Ganz besonders ist festzustellen, ob das vorhandene Blut innerhalb von Gefässen enthalten oder aus den Gefässen ausgetreten ist, ob es frisch oder durch Fäulniss oder Erweichung (Gährung) verändert und in diesem Zustande in benachbarte Gewebe eingedrungen (imbibirt) ist. Ist es ausgetreten, so ist festzustellen, wo es liegt, ob auf der Oberfläche oder im Gewebe, ob es geronnen ist oder nicht u. s. w.

Endlich ist besondere Sorgfalt zu verwenden auf die Untersuchung des Zusammenhanges der Oberfläche, namentlich darauf, ob Substanzverluste, Abschürfungen (Erosionen), Geschwüre vorhanden sind. Die Frage, ob gewisse Veränderungen möglicher Weise durch den natürlichen Gang der Zersetzung nach dem Tode, namentlich unter Einwirkung gährenden Mageninhaltes, zu Stande gekommen sind, ist stets im Auge zu behalten.

Nach Beendigung dieser Untersuchung werden der Magen und der Zwölffingerdarm in dasselbe Gefäss mit dem Mageninhalt (siehe oben) gethan

uud dem Richter zur weiteren Veranlassung übergeben. In dasselbe Gefäss ist auch später die Speiseröhre, nachdem sie nahe am Halse unterbunden und über der Ligatur durchschnitten worden, nach vorgängiger anatomischer Untersuchung, sowie in dem Falle, dass wenig Mageninhalt vorhanden ist, der Inhalt des Leerdarmes zu bringen.

Endlich sind auch andere Substanzen und Organtheile, wie Blut, Harn, Stücke der Leber, der Nieren u. s. w., aus der Leiche zu entnehmen und dem Richter abgesondert zur weiteren Veranlassung zu übergeben. Der Harn ist für sich in einem Gefässe zu bewahren, Blut nur in dem Falle, dass von einer spectralanalytischen Untersuchung ein besonderer Aufschluss erwartet werden kann. Alle übrigen Theile sind zusammen in ein Gefäss zu bringen.

Jedes dieser Gefässe wird verschlossen, versiegelt und bezeichnet.

Ergiebt die Betrachtung mit blossem Auge, dass die Magenschleimhaut durch besondere Trübung und Schwellung ausgezeichnet ist, so ist jedesmal, und zwar möglichst bald, eine mikroskopische Untersuchung der Schleimhaut, namentlich mit Bezug auf das Verhalten der Laabdrüsen, zu veranstalten.

Auch in deu Fällen, wo sich im Mageninhalte verdächtige Körper, z. B. Bestandtheile von Blättern oder sonstige Pflanzentheile, Ueberreste von thierischer Nahrung, finden, sind dieselben einer mikroskopischen Untersuchung zu unterwerfen.

Bei Verdacht einer Trichinenvergiftung hat sich die mikroskopische Untersuchuug zunächst mit dem Inhalte des Magens und des oberen Dünndarmes zu beschäftigen, jedoch ist zugleich ein Theil der Musculatur (Zwerchfell, Hals- und Brustmuskeln) zur weiteren Prüfung zurückzulegen."

Die Stelle des §. 21, welche das Verfahren bei Oeffnung des Mageus und Zwölffingerdarmes vorschreibt, lautet:

„Magen und Zwölffingerdarm werden, nachdem ihr Zustaud äusserlich ermittelt worden ist, in ihrer natürlichen Lage, und zwar der Zwölffingerdarm an seiner vorderen Seite, der Magen an der grossen Krümmung mit einer Scheere aufgeschnitten und erst nach genauer Prüfung ihres Iuhaltes, sowie der Durchgängigkeit uud des etwaigen Inhaltes der Mündung des Gallenganges behufs weiterer Prüfung herausgeschnitten."

Unter Umständen kann es sich empfehlen, die zu untersuchenden Organtheile, wie überhaupt leicht in Fäulniss übergehende Objecte, durch Uebergiessen mit Weingeist zu conserviren. Das ist begreiflich nur gestattet, wenn die Möglichkeit einer Alkoholvergiftung ausgeschlossen ist, und auch danu nur, wenn der Weingeist in keiner Weise störend auf den Gang der Untersuchung einwirken kann, was z. B. der Fall ist, wenu auf Phosphor geprüft werden soll. Auch etwas Aether, mit den Objecten in die Gefässe gebracht, tritt der Fäulniss einigermaassen entgegen. Chlorwasser, Chlorkalk und ähnliche stark wirkende Agentien sind selbstverständlich ausgeschlossen. Zweckmässig zieht man bei der Wahl des immer nur ausnahmsweise anzuwendenden Conservirungsmittels den chemischen Sachverständigen zu Rathe; dieser wird das für den Fall geeignetste Mittel richtig anzugeben im Stande sein, auch dafür Sorge tragen, dass dasselbe den nöthigen Grad von Reinheit besitzt. Recht wohl könnte durch Anwendung z. B. eines käuflichen, vielleicht gar denaturirteu Spiritus der Werth einer gerichtlich-chemischen Untersuchung in Frage gestellt werden. H. Fleck hat mir mitgetheilt, dass ihm der Nachweis kleiner Mengen vou Phenol in Leichentheilen dadurch unmöglich gemacht sei, dass diese ihm

in Alkohol zugestellt wurden. Im Königreich Bayern ist vor einigen Jahren verordnet worden, dass „bei Verdacht auf Vergiftung mit Phosphor, Carbolsäure und Jodoform die zur mikroskopischen Untersuchung bestimmten Theile menschlicher Leichen durch Uebergiessen mit concentrirter Kochsalzlösung (Einpökeln) zu conserviren und so zur weiteren Veranlassung dem Richter zu übergeben sind."

Sind keine sicheren Andeutungen hinsichtlich der Natur des Giftes vorhanden, so muss die chemische Untersuchung so ausgeführt werden, dass sie zu allen Giften führt. Fingerzeige auf die Natur des Giftes sind zwar erwünscht, dürfen aber nicht eine vorgefasste Meinung erwecken. In manchen Fällen verlangt der Richter nur die Untersuchung auf ein specielles Gift, was natürlich die Untersuchung vereinfacht.

Die Untersuchung muss von dem damit beauftragten Chemiker allein ausgeführt werden, und er muss alle vorkommenden Operationen überwachen. Die Gegenwart von Physicatsärzten, welche bisweilen verlangt wird, hat keinen Nutzen, ist sogar lästig und nachtheilig. Wer vermag mit gehöriger Ruhe zu arbeiten, wenn eine Person zugegen ist, die nur Langeweile haben kann, und die deshalb gespannt das Resultat herbeisehnt [1])!

Niemandem, resp. keinem Unbefugten, darf der Zutritt in das Untersuchungslocal gestattet werden, besonders nicht, wenn der Chemiker sich nicht darin befindet. Beim Verlassen muss das Local verschlossen und versiegelt werden. Man muss die Gewissheit haben, dass das Local während der Abwesenheit des Chemikers anderen Personen unzugänglich war.

Die bei der Untersuchung zu benutzenden Utensilien und Apparate, ebenso die Materialien und Reagentien, müssen vollkommen rein sein oder doch die für den Zweck erforderliche Reinheit besitzen. Dass alle Utensilien neu seien, wie es von Munchen verlangt wird, ist nicht nöthig; warum soll man nicht einen schon gebrauchten, aber sorgfältig gereinigten Glastrichter benutzen? Die Gefässe müssen von dem Chemiker selbst gereinigt werden.

Der Gang der Untersuchung wird Schritt für Schritt notirt, schliesslich in die passende Form gebracht. Nie lasse man sich verleiten, nach

---

[1]) Dragendorff (Gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften u. s. w., 3. Aufl., Einleitung) theilte diese Ansicht nicht; er meint, es liege nur im Sinne der Gesetzgebung der meisten Staaten, dass noch andere Personen die Erscheinungen gesehen hätten, auf welche sich die Aussagen des chemischen Experten stützten. Im Falle Dragendorff unter jenen Personen ärztliche Mitglieder medicinischer Behörden begreift, kann ich ihm aus nahe liegenden Gründen nicht beipflichten. Selbst dann, wenn zur Erkennung des fraglichen Giftes unsere chemischen Hülfsmittel unzulängliche sein sollten, wo Dragendorff geradezu die Anwesenheit des Arztes verlangt (wie z. B., wenn es sich um den Nachweis von Cantharidin handelt), sehe ich nicht ein, weshalb der Arzt der ganzen Untersuchung beiwohnen sollte; es dürfte meines Erachtens genügen, ihm den isolirten fraglichen Stoff für physiologische Experimente, deren Anstellung allerdings nicht zur Competenz des Chemikers gehört, einzuhändigen.

erlangtem Resultate etwas zur Ergänzung oder Ausschmückung hinzuzufügen. Dass bestätigende Versuche, wenn sie möglich, sogar geboten sind, versteht sich von selbst.

Die Beschreibung der äusseren Eigenschaften der Substanzen muss in dem Berichte der Art sein, dass sie dem Leser ein klares Bild giebt. Die Beschreibung des chemischen Ganges ist um so vorzüglicher, je übersichtlicher sie ist. Es genügt keineswegs, zu sagen, es sei dies oder jenes Gift, in dieser oder jener Quantität gefunden worden, oder man habe kein Gift gefunden, die Untersuchung muss in allen Einzelheiten der Kritik vorgelegt werden.

Der positive Ausfall einer Untersuchung, welche mit der nöthigen Vorsicht nach den Regeln der Wissenschaft angestellt wurde, ist unantastbar; der negative Ausfall schliesst, da die Empfindlichkeit der chemischen Reactionen keine unbegrenzte ist, die Möglichkeit nicht aus, dass das eine oder andere Gift vorhanden, aber wegen der Unzulänglichkeit der zu Gebote stehenden Methoden nicht nachweisbar ist. Man hüte sich deshalb in einem solchen Falle, die Abwesenheit eines Giftes zu behaupten, sage vielmehr nur, dass es mit Hülfe der zur Zeit bekannten Untersuchungsmethoden nicht nachweisbar sei.

Die gegen das Einschleppen von Giften während der Untersuchung getroffenen Vorsichtsmaassregeln müssen in dem Berichte ebenfalls speciell namhaft gemacht werden; allgemeine Redensarten reichen nicht aus. Es ist anzuführen, dass Siegel und Bindfaden unverletzt waren, dass kein Unbefugter in das Untersuchungslocal kam und kommen konnte; es ist zu sagen, wie man sich von der Reinheit der Materialien und Reagentien überzeugt hat, oder wie man deren Reinigung bewerkstelligte.

Der Vertheidiger eines Angeklagten darf, im Falle Gift gefunden wurde, keinen Anhaltspunkt haben, das Resultat der Untersuchung in irgend einer Weise anzufechten. Wird die Versäumniss einer Vorsichtsmaassregel nachgewiesen, so ist die Untersuchung nichts werth. Dass man keine Vorsichtsmaassregel versäumt und mit der äussersten Sorgfalt arbeitet, dazu drängt auch schon das Gewissen.

Kann es geschehen, und in der Regel ist dies möglich, so fügt man dem Berichte Beweismittel (*Corpora delicti*) bei, Präparate, an denen der Richter das Vorhandensein und die Natur des Giftes zu erkennen im Stande ist. Die Wahl der Präparate muss dem Tacte des Chemikers überlassen bleiben. Ist z. B. Quecksilber gefunden worden, so wird man dieses zweckmässiger in metallischem Zustande, als in Form von Verbindungen, z. B. als schwarzes Schwefelquecksilber, dem Berichte beifügen, weil das Metall dem Richter bekannter ist, als die Schwefelverbindung. Aus demselben Grunde wird man Kupfer als Metall und nicht in Form von Kupferoxyd dem Gerichte behändigen. Bei einer Vergiftung mit Blausäure empfiehlt es sich nicht, das blausäurehaltige Destillat, welches man dargestellt hat, als *Corpus delicti* einzureichen.

Bei der Flüchtigkeit und leichten Zersetzbarkeit dieser Säure ist es vorzuziehen, dieselbe in eine haltbare Verbindung, z. B. in Cyansilber oder Berlinerblau, überzuführen und diese als Beweismittel dienen zu lassen. Erscheint es angemessen, so kann man jeden Augenblick, selbst *in foro*, aus den erwähnten Verbindungen die Blausäure mit ihren charakteristischen Eigenschaften regeneriren. Auch die Menge des Giftes bestimmt man, wenn möglich, der Richter legt grosses Gewicht auf diese Bestimmung.

Zu erwägen, ob aufgefundenes Gift auf andere Weise, als zum Zwecke des Giftmordes, in die untersuchten Substanzen gekommen sein könne, überlässt der Chemiker dem Richter und Vertheidiger. Nur wenn Fragen in dieser Beziehung an ihn gestellt sind, hat er sich sachverständig darüber zu äussern. Ueberhaupt hüte sich der Chemiker, mehr zu sagen, als er gefragt ist; er halte sich streng an die gestellten Fragen, beantworte diese aber entscheidend, wenn irgend möglich. Fällt ihm etwas auf, was für die Sache von Bedeutung ist, oder ihm so scheint, so muss er es natürlich kundgeben, auch wenn es ausserhalb der Fragen liegt.

Einige Beispiele werden beweisen, dass giftige Substanzen in den Körper, in Speisen u. s. w. kommen können, ohne dass Vergiftung stattfand. In Steyermark giebt es sogen. Arsenikesser, welche regelmässig weissen Arsenik nehmen, zu dem Zwecke, gesund und stark zu bleiben und sich vor Krankheiten zu schützen. Nach anhaltendem Gebrauche von Quecksilberpräparaten soll sich Quecksilber in vielen Theilen des Körpers finden. Antimon kann durch ein Brechmittel, mit Brechweinstein, in den Körper und in Erbrochenes kommen. Kupfer und Zinn sind sehr verbreitet; wir essen Kupfer täglich im Brote, und in verzinnten Gefässen gekochte Speisen werden zinnhaltig [1]).

Ein falscher Schluss, oder gar eine ungerechte Verurtheilung, aus dieser Ursache, sind nicht denkbar. Hat der gerichtliche Chemiker Antimon gefunden, so wird sicher nachgeforscht, ob es nicht von einem Brechmittel herrühre, das bei vermutheter Vergiftung gegeben wurde. Aus Spuren von Kupfer, Zinn, Blei, die in Speisen oder im Mageninhalte u. s. w. nachgewiesen sind, wird niemals ein Schluss auf Vergiftung mit Präparaten dieser Metalle gemacht werden. Auch berücksichtige man, dass bei einer gerichtlichen Untersuchung das Aufgefundenwerden des Giftes nicht allein in Betracht kommt. Die chemische Untersuchung wird verlangt, wenn hinreichende Anzeichen einer Vergiftung vorliegen. Das gefundene Gift in Gemeinschaft mit anderen beschwerenden Umständen bedingen das verdammende Urtheil, wenn es sich um das Verbrechen des Giftmordes handelt. Die Summe aller

---

[1]) Lechartier und Bellamy haben behauptet, dass auch Zink im Thierkörper und in Pflanzen häufig vorkomme. Sie wollen dasselbe in „ziemlich beträchtlicher Menge", z. B. in Menschenleber, Kalbsleber, Ochsenfleisch, Weizen, Gerste, Mais und Bohnen, nachgewiesen haben.

Indicien entscheidet. Niemand wird bestreiten, dass auf irgend eine zufällige Weise Arsenik auf einen Ofen kommen könne; in meiner Wohnung wurde z. B. das Schälchen mit arsenikalischem Fliegengifte sehr gewöhnlich auf den Ofen gestellt. Wenn aber Arsenik auf einem Ofen gefunden wird, auf welchem ein mit einem Tranke gefülltes Glas zersprang, das ein des Giftmordes auf das Dringendste verdächtiges Individuum auf den Ofen stellte, so wird Niemand zweifeln, dass der Arsenik von dem Tranke herrühre.

So in dem Dombrowsky'schen Vergiftungsprocesse, einer *cause célèbre*, welche, irre ich nicht, im Jahre 1854 vor dem Schwurgerichte in Wolfenbüttel verhandelt und in den Neuen Pitaval aufgenommen wurde. Es war durch die gerichtliche Untersuchung bis zur moralischen Gewissheit erwiesen, dass Dombrowsky seiner Frau am Montage fein zerriebenen Fliegenstein auf Leberwurst und Brot gegeben hatte; die Frau hatte die vergiftete Speise ausgebrochen, war heftig erkrankt, von dem Arzte als am Magen leidend behandelt und am Freitage als Reconvalescentin entlassen worden. Am Sonnabend starb die Frau; in dem Magen wurden beträchtliche Mengen Fliegenstein gefunden, und in den Taschen von Dombrowsky's Schlafrocke fanden sich Spuren desselben feingepulverten Fliegensteins. Unmöglich konnte aber das in dem Körper gefundene Gift von dem am Montage gegebenen Gifte herrühren, seit dem Montage in dem Körper geblieben sein. Die Frau musste in der Nacht vom Freitage zum Sonnabend nochmals Arsenik erhalten haben. Sie hatte in dieser Nacht, auf Vorschrift des Arztes, als Getränk Sagoschleim mit Rothwein genossen; der Mann hatte den Trank bereitet, ihn von der Krankenwärterin versuchen lassen und dann im Nebenzimmer in ein Trinkglas gegossen. Die Krankenwärterin deponirte, dass das Getränk von der Frau, nachdem sie davon genossen, zurückgewiesen worden sei, weil es ihr Brennen verursache, dass deshalb das Glas nicht geleert worden. Am anderen Morgen habe Dombrowsky der Frau dringend empfohlen, den Rest des schönen Trankes zu nehmen, und da derselbe kalt geworden, habe er das Glas auf den geheizten Ofen gestellt. Das Glas sei aber zersprungen und der Ofen von Dombrowsky mit Papier ausgewischt worden. Während der Verhandlungen vor den Geschworenen beantragte der Vertheidiger des Dombrowsky die Untersuchung der Stelle des Ofens, wo das Glas zersprungen. Er hatte nämlich Dombrowsky darauf aufmerksam gemacht, es sei von der grössten Wichtigkeit, darzuthun, dass der von ihm zubereitete Sagoschleim kein Arsen enthalten habe, und gefragt, ob er die Untersuchung der Stelle des Ofens beantragen solle. Werde kein Arsen gefunden, so werde dies ausserordentlich zu seinen Gunsten reden, werde aber Arsen gefunden, so werde ihn die Untersuchung um den Hals bringen. Dombrowsky gab seine Zustimmung zu der Untersuchung, entweder weil er meinte, dass er den Ofen genügend abgewischt habe, oder weil er nicht glaubte, dass sich Arsen auf dem Ofen, der geheizt worden, nach einem Vierteljahre noch werde erkennen lassen. Der Präsident des Gerichtshofes richtete nun an die chemischen Sachverständigen die Frage, ob sich möglicher Weise unter den Verhältnissen, wie sie obwalteten, auf dem Ofen noch könne Arsen auffinden lassen. Drei Sachverständige verneinten die Frage; nur auf die höchst entschiedene Versicherung von J. Otto, welcher als Mitglied des Ober-Sanitäts-Collegiums zu den Verhandlungen hinzugezogen war, dass, wenn der fragliche Trank Arsen enthalten habe, die

Chemie dasselbe auf dem Ofen nachweisen werde, verfügte der Gerichtshof die Untersuchung. Die Sachverständigen wurden nun von dem Untersuchungsrichter in das Dombrowsky'sche Haus geführt. Es zeigte sich auf dem untersten Kasten des eisernen Ofens ein Rostflecken, und es gelang J. Otto sehr leicht, mittelst eines Messers etwa eine halbe Messerspitze voll Rost abzukratzen und mittelst eines Federbartes auf ein Stück Papier zu fegen. Der Rost wurde mit Kalilauge ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und in einen kleinen Apparat von Marsh gebracht. Es wurden so schöne Arsenflecken erhalten, dass dem Gerichtshofe und den Geschworenen gesagt werden konnte, dass niemals Arsen mit grösserer Sicherheit nachgewiesen worden sei, und dass niemals Arsen mit grösserer Sicherheit werde nachgewiesen werden. Die Chemie hatte also in der langen Kette von Indicien das einzige noch fehlende Glied ergänzt, und der ganze Verlauf der Vergiftung stand nunmehr klar vor den Augen. Die Geschworenen sprachen das Schuldig über Dombrowsky aus, ungeachtet die Frage des Gerichtshofes: Ist nach den Grundsätzen der Chemie zu ermitteln, wie lange der in der fraglichen Ofenröhre vorgefundene Arsenik bereits darin befindlich gewesen? Eventuell: Kann dasselbe nicht schon lange vor dem 15. April dieses Jahres (Nacht vom Freitag zum Sonnabend; siehe oben) dahinein gekommen sein? von den chemischen Sachverständigen wie folgt beantwortet wurde: Nach den Grundsätzen der Chemie ist nicht zu ermitteln, wie lange das in der fraglichen Ofenröhre vorgefundene Arsenik bereits darin befindlich gewesen ist.

J. Otto hat 0,15 g Fliegenstein, mit Wasser zerrieben, auf die obere Platte des unteren eisernen Kastens eines Ofens im Arbeitszimmer seines Laboratoriums bringen, nach länger als zwei Monaten, während welcher der Ofen täglich und oft äusserst stark geheizt wurde, den Rost abkratzen und untersuchen lassen; das Arsen wurde ebenfalls sogleich gefunden.

Mit den Blutflecken verhält es sich ebenso; der Chemiker wird nur dann gefragt werden, ob Flecken auf den Kleidern eines Angeschuldigten Blutflecken sind, wenn andere Indicien darauf hinweisen, dass dieser der Mörder ist, und nur in diesem Falle kann der Ausspruch, dass die Flecken Blutflecken sind, Gewicht haben.

Gerichtlich-chemische Untersuchungen sollten nur anerkannt tüchtigen Chemikern und Apothekern anvertraut werden. Das Wissen genügt hier durchaus nicht allein, das Können, die zweckmässige Art und Weise der Ausführung der Operationen, muss hinzukommen. Es hat viel für sich, dass in manchen Ländern besondere chemische Experten zu diesen Untersuchungen verwandt werden [1]).

[1]) Man hat die Frage, wem am zweckmässigsten gerichtlich-chemische Untersuchungen anzuvertrauen seien, lebhaft discutirt. Es kann Jemand ein ausgezeichneter Chemiker sein und braucht deshalb noch nicht die zu derartigen Untersuchungen nöthige Befähigung zu besitzen. Es sind mir Fälle bekannt, wo namhafte Chemiker, in richtiger Selbsterkenntniss, die Annahme gerichtlich-chemischer Untersuchungen verweigert haben. Der Gerichtschemiker muss nicht nur mit den allgemeinen Methoden der analytischen Chemie und den besonderen der chemischen Toxikologie vertraut sein, er muss auch eine gewisse Summe von botanischen und pharmakognostischen Kenntnissen und Uebung in der Handhabung des Mikroskops besitzen. Bei dem Bildungsgange, welchen der Fachchemiker heutzutage in der Regel durch-

macht, werden sich bei diesem diese Kenntnisse und Fertigkeiten nur selten vorfinden, während der Apotheker schon in Anbetracht der Forderungen, welche bei der sogen. Staatsprüfung — worin der Candidat sich befähigt erweisen soll, „eine vergiftete organische oder anorganische Substanz, ein Nahrungsmittel oder eine Arzneimischung in der Weise zu untersuchen, dass die Resultate über die Art des aufgefundenen Giftes oder der Verfälschung, und soweit dies nach der Beschaffenheit des vorgefundenen Giftes oder der Verfälschung verlangt werden kann, auch über die Quantität des Giftes oder des verfälschenden Stoffes eine möglichst zuverlässige Auskunft geben", — an ihn gestellt werden, darauf hingewiesen ist, in seiner Praxis und seiner Studienzeit der Sache näher zu treten. Ich will nicht behaupten, dass jeder Apotheker, welcher die Staatsprüfung bestanden hat, zur Uebernahme gerichtlich-chemischer Untersuchungen befähigt ist, aber er wird dazu durchschnittlich befähigter sein, als der Fachchemiker, und sich deshalb eher wie dieser durch weiteres Studium und weitere Uebung zu den an ihn als Gerichtschemiker herantretenden Aufgaben befähigt machen können. Thatsächlich sind die Gerichtschemiker und die Docenten der gerichtlichen Chemie vorwiegend Apotheker oder aus dem Apothekerstande hervorgegangene Chemiker.

Wir haben im Herzogthume Braunschweig stets eine Anzahl von Apothekern gehabt, welche sich selbst schwierigen toxikologischen Fällen gewachsen zeigten. Ich selbst darf derartige Arbeiten nicht übernehmen, weil die Medicinalbehörde, deren Mitglied ich bin, das Obergutachten abzugeben hat. In Frankreich werden jedesmal zwei Toxikologen mit der Ausführung der Untersuchung beauftragt, auch in Oesterreich soll nach der neuesten Strafprocessordnung die Untersuchung durch zwei Chemiker vorgenommen werden. Man beabsichtigt durch diese Bestimmungen eine gegenseitige Controle der Experten und dürfte dadurch, meines Erachtens, eine grössere Zuverlässigkeit der gewonnenen Resultate herbeiführen, als durch die Gegenwart von Physicatsärzten während der Untersuchung.

Die seit Kurzem in Deutschland existirende Kategorie der geprüften Nahrungsmittel-Chemiker, wie sie das Gesetz bezeichnet, dürfte meines Erachtens nicht ohne Weiteres als befähigt zur Vornahme toxikologischer Analysen anzusehen sein, denn dieser Zweig der gerichtlichen Chemie im weiteren Sinne bildet einen nur untergeordneten Prüfungsgegenstand. Nach den Vorschriften, betr. die Prüfung der Nahrungsmittel-Chemiker, werden die Candidaten nämlich nur mündlich auf ihre Kenntnisse in Betreff der „Ermittelung der Gifte mineralischer und organischer Natur" geprüft, nicht auch auf ihre praktische Befähigung dazu. Dem entsprechend sollen auch die Nahrungsmittel-Chemiker, welche den Befähigungsausweis erhalten haben, nur eine vorzugsweise Berücksichtigung finden, vornehmlich:

1. bei der öffentlichen Bestellung von Sachverständigen für Nahrungsmittel-Chemie;
2. bei der Auswahl von Gutachten für die mit der Handhabung des Nahrungsmittelgesetzes in Verbindung stehenden Fragen;
3. bei der Auswahl der Arbeitskräfte für die öffentlichen Anstalten zur Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln.

Durch diese, in Veranlassung des Gesetzes vom 14. Mai 1879, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, geschaffene Art von Sachverständigen ist also die Lücke noch nicht völlig als ausgefüllt anzusehen. Vorzugsweise dürften solche geprüfte Nahrungsmittel-Chemiker toxikologisch-chemischen Untersuchungen gewachsen sein, die vorher schon ihre Apothekerprüfung erledigten, demnach wiederum dem Apotherstande angehörende oder aus diesem hervorgegangene Elemente.

Die Untersuchung.

Der chemischen Untersuchung, mit welcher sofort nach der Uebergabe der Objecte begonnen werden muss, geht, wie gesagt, die genaue Besichtigung, eventuell Durchsuchung voran. Bei Speisen giebt man an, woraus sie bestehen; bei Mageninhalt, Darminhalt, Erbrochenem, was sich darin erkennen lässt. Alles Auffallende, Fremdartige, ist besonders zu berücksichtigen, eventuell auszulesen. Wird z. B. in einem Mageninhalte Stechapfelsamen gefunden, so ist schon damit die Vergiftung durch diesen Samen constatirt. Geruch, Reaction sind zu beachten. Der Geruch der Blausäure, der sogen. Bittermandelgeruch, ist sehr charakteristisch, nicht minder der Geruch des Phosphors. Alkohol (von geistigen Getränken) und Chloroform geben sich meistens auch durch den Geruch zu erkennen. Phosphorhaltige Massen leuchten im Dunkeln, wenn sie sauer reagiren, gelinde erwärmt und geschüttelt oder gerührt werden. Ammoniak hindert das Leuchten, es zeigt sich also nicht in Massen, welche durch Fäulniss ammoniakalisch geworden sind. Ein Zusatz von Weinsäure, bis zur sauren Reaction, ruft das Leuchten wieder hervor.

Hat man Speisen, Contenta (Mageninhalt), Erbrochenes nur auf Arsen zu untersuchen, so mache man zunächst den folgenden Versuch. Man verdünne die fraglichen Massen in einem geräumigen Becherglase mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Breie und rühre diesen mit einem Glasstabe mässig, aber anhaltend um. Vorhandene Körnchen von weissem Arsenik senken sich dann zu Boden; man erkennt sie leicht am Rande des in der Mitte erhabenen Bodens des Glases. Da nämlich der in den Handel kommende gepulverte weisse Arsenik stets gröberes Pulver enthält, das sehr schwierig löslich ist, so finden sich bei Vergiftungen mit demselben fast stets solche Körnchen. Sie werden mit einer Pincette herausgeholt, nachdem man das Darüberstehende abgegossen, resp. vorsichtig abgeschlämmt hat.

Auch Fliegenstein (metallisches Arsen), der dem Publicum so leicht zugänglich ist und wegen seines Gehaltes an arseniger Säure zu Vergiftungen dienen kann und gedient hat, wird hierbei erkannt. Die

kleinen schwarzen oder braunschwarzen glänzenden Flittern oder Körner desselben senken sich leicht zu Boden.

Auf welche Weise constatirt wird, dass die so erhaltenen weissen oder dunklen Körnchen weisser Arsenik oder Fliegenstein sind, davon wird bei der Untersuchung auf metallische Gifte, speciell auf Arsen, die Rede sein.

In dem Falle, wo die Untersuchung von Speisen, Contentis u. dgl. nicht auf Arsen allein zu richten ist, wo die Frage auf Gifte im Allgemeinen, nicht auf ein specielles Gift, gestellt wurde, stösst man nach der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure auf vorhandene Körnchen von weissem Arsenik oder Fliegenstein, wie sich später ergeben wird.

Es ist ein sehr glücklicher Umstand, dass bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung mit grosser Leichtigkeit ein Weg eingeschlagen werden kann, welcher zu allen Giften führt. Er muss natürlich eingeschlagen werden, wenn nicht die Untersuchung auf ein specielles Gift gefordert ist. Man untersucht zuerst auf flüchtige Gifte (Blausäure, Phosphor, Carbolsäure u. a. m.), hierauf auf giftige Alkaloide, schliesslich auf metallische Gifte [1]). Bei der Untersuchung auf Blausäure, Phosphor etc. kommt nichts in die zu untersuchenden Massen, was die Untersuchung auf Alkaloide beeinträchtigt, und bei der Untersuchung auf Alkaloide nichts, was für die Untersuchung auf metallische Gifte störend ist. Wie sich die Untersuchung abkürzt, wenn sie auf ein specielles Gift gerichtet werden soll, ergiebt sich von selbst.

Kann es irgend geschehen, so verwendet man nicht die ganze Menge der gegebenen Substanz zur Untersuchung, sondern nur einen Theil derselben, etwa ein Drittel. Den Rest stellt man zurück, um eine fernere Untersuchung nicht unmöglich zu machen, welche stattfinden muss, wenn die erste Untersuchung verunglücken sollte, oder wenn man glaubt, annehmen zu müssen, dass durch diese die Qualität des Giftes nicht hinreichend genau festgestellt sei. Nimmt man zu der zweiten Untersuchung die Hälfte des zurückgestellten Restes, so bleibt noch ein letztes Drittel zu einer etwaigen Nachuntersuchung für die Behörde übrig, welche das Obergutachten abzugeben hat. In den meisten Fällen beschränkt sich allerdings die Superrevision auf die Durchsicht des Gutachtens und die Prüfung der demselben beigegebenen *Corpora delicti*, aber es kann doch auch der Behörde eine völlig neue Prüfung der Gegenstände erforderlich erscheinen. Hat man bei der Untersuchung leicht zersetzbare Stoffe, z. B. organische Stoffe, Alkaloide, gefunden, so hat der Expert der Zersetzung derselben in dem zur Superrevision zurückgestellten Antheile möglichst vorzubeugen. Die Wahl der dazu erforderlichen Mittel muss dem Tacte des Experten

[1]) Wer Arsen, Antimon und Zinn nicht den Metallen zuzählt, der wird, begreiflich, sagen: schliesslich auf Arsen, Antimon, Zinn und metallische Gifte.

überlassen bleiben. Man bewahre die Objecte an einem möglichst kühlen Orte, am besten in einem Eiskeller, auf. Zur Conservirung alkaloidischer Körper verwende man Alkohol. Sind flüchtige Stoffe, wie Alkohol, Blausäure, Phosphor, Chloroform, aufgefunden worden, so wird am zweckmässigsten die für die Superrevision bestimmte Substanz, wie unten gelehrt werden wird, destillirt, das Destillat in Röhren eingeschmolzen und nebst dem Destillationsrückstande der controlirenden Behörde übergeben (Dragendorff). Ehe man das Object theilt, bestimmt man sein Gesammtgewicht und führt, wenn nöthig, eine möglichst gleichmässige Mischung in demselben herbei. Bisweilen ist es auch möglich und zulässig, die Substanz für die Untersuchung auf verschiedene Gifte zu theilen.

Die kleinste Menge von Gift mit der grössten Gewissheit nachzuweisen, danach muss die gerichtliche Chemie streben. Für manche Gifte haben wir schon sehr empfindliche und charakteristische Erkennungsmittel, für andere fehlen solche noch. Die charakteristischen Reactionen muss man, begreiflich, zuerst hervorzurufen suchen, ist aber Material hinreichend vorhanden, so begnüge man sich mit diesen nicht. Das Motto: *Dum res permittunt circumstantes, superflua, si placet, non nocent, quum unum alterum firmet, sed plerumque pauca, rite selecta, scopo sufficiunt* (Torbern Bergmann), ist hier ganz am Platze.

Gegenversuche zu machen, versäume man nie; sie geben zu erkennen, ob man zweckentsprechend gearbeitet habe. Es gewährt in manchen Fällen grosse Beruhigung, neben der Untersuchung die Untersuchung einer nicht vergifteten ähnlichen Substanz parallel gehen zu lassen, einen sogen. blinden Versuch, unter Anwendung derselben Menge von Materialien, Reagentien u. s. w.

Untersuchung auf flüchtige Gifte.

Zu diesen rechnen wir solche Gifte, die durch Destillation mit Wasserdämpfen aus saurer Flüssigkeit abgeschieden werden können: Phosphor, Blausäure, Alkohol, Chloroform und Carbolsäure.

Untersuchung auf Phosphor und Blausäure, sowie giftige Verbindungen derselben.

Da phosphorhaltiger Mehlbrei und phosphorhaltige Pillen ausgedehnte Anwendung erleiden zum Vertilgen von Ratten und Mäusen, und die Phosphorzündhölzchen leider noch immer nicht völlig durch die phosphorfreien, sogen. schwedischen Hölzchen verdrängt worden sind, so kommen Vergiftungen mit Phosphor nicht selten vor. Dass die Vergiftung Anderer mit phosphorhaltigen Massen kaum je gelingen wird, muss Jedem klar sein, der den auffallenden, widerwärtigen Geruch kennt, welchen der Phosphor den Speisen und Getränken ertheilt. Mir sind mehrere Fälle bekannt geworden, wo man versucht hatte, Phosphorbrei und die Masse von Reibzündhölzchen zum Giftmorde zu benutzen; der Geruch des vergifteten Kaffees und der vergiften Speisen riethen von dem Genusse ab. Das Streben der Medicinalpolizei, den weissen Arsenik als Rattengift durch Phosphorbrei zu verdrängen, erscheint völlig gerechtfertigt.

Die Blausäure ist dem Publicum zu schwierig zugänglich, als dass sie häufig zu Vergiftungen benutzt werden könnte. Vergiftungen Anderer durch Blausäure sind überdem nicht wohl ausführbar wegen ihres starken Bittermandelgeruches. Die Blausäure ist aber das Gift, was am gewöhnlichsten denen, die mit der Chemie vertraut sind, zu Selbstvergiftungen dient. Wie mancher alte Apothekergehülfe, den die Hoffnung auf bessere Zeiten verliess, hat seinem Leben damit ein Ende gemacht. Bei der jetzt so häufigen technischen Verwendung des Cyankaliums können Vergiftungen mit diesem, wie die Blausäure wirkenden Salze vorkommen, und es hat auch schon die Verwechselung des Cyaneisenkaliums (Blutlaugensalzes) mit Cyankalium Vergiftung veranlasst.

Blausäure ist ein Bestandtheil von mehreren officinellen Präparaten: des Bittermandelwassers (*Aqua Amygdalarum amararum*), des Kirschlorbeerwassers (*Aqua Lauro cerasi*), des Kirschwassers (*Aqua Cerasorum*), sowie des ätherischen Bittermandelöles (*Oleum Amygdalarum amararum*).

In blausäurehaltigen Massen (Mageninhalt) giebt sich die Blausäure durch den Geruch nur zu erkennen, wenn sie in nicht zu geringer Menge vorhanden ist, und wenn nicht gleichzeitig andere stark riechende Substanzen zugegen sind. Phosphorhaltige Massen zeigen den widrigen Phosphorgeruch, auch wenn sie nur wenig Phosphor enthalten. Ich hebe nochmals hervor, dass sie nur dann beim Erwärmen und Bewegen leuchten, wenn sie sauer reagiren (S. 10).

Zu einer vorläufigen Prüfung auf Phosphor kann die Wirkung, welche Phosphordampf auf salpetersaures Silber ausübt, wobei dieses in schwarzes Phosphorsilber umgewandelt wird — es entsteht auch Phosphorsäure und metallisches Silber —, recht gut benutzt werden. Zu dem Zwecke bringt man die zu untersuchende Masse in einen Kolben und befestigt in der Mündung des Kolbens, mittelst eines Korkes, zwei feuchte Papierstreifen, von denen der eine mit Silbersalzlösung, der andere mit Bleisalzlösung (am besten alkalischer) getränkt oder bestrichen ist. Wird der mit Silbersalzlösung imprägnirte Streifen nicht geschwärzt, wenn man den Kolben (im Dunkeln) gelinde erwärmt, so ist in der Masse sicher kein freier Phosphor vorhanden; wird er geschwärzt, so kann freier Phosphor vorhanden sein, die Schwärzung aber auch von Schwefelwasserstoff oder anderen reducirend auf das Silbersalz einwirkenden Gasen herrühren. Ob ersteres der Fall ist, zeigt der mit Bleisalz imprägnirte Streifen, der dann ebenfalls geschwärzt ist (Scheerer[1]). Gegenüber diesem Verfahren zur vorläufigen Prüfung auf Phosphor bietet der Vorschlag von Hager, über den Massen, nachdem sie zur Bindung von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff mit Bleiessig versetzt, sowie zur Auflösung von etwa durch Schleim u. dgl. eingehüllten Phosphortheilchen und Beförderung der Verdampfung des Giftes mit etwas Aether kräftig durchgeschüttelt wurden, die Papierstreifen aufzuhängen, nur Nachtheile dar. Abgesehen davon, dass der Zusatz von Bleiessig nicht in jedem Falle statthaft ist, weil er bei einer etwa noch vorzunehmenden Untersuchung auf Metallgifte den Nachweis von Blei unmöglich macht, schwärzt sich in einer ätherhaltigen Atmosphäre das Silberpapier nach Versuchen, die Herr Reuss auf meine Veranlassung angestellt hat, entgegen der Behaup-

[1]) Ich habe in einem Falle, wo sich mehrere Streichzündhölzchen in einem Theeaufgusse befanden, weder ein Leuchten bemerken können, noch bestimmt sagen können, dass der Aufguss den Geruch nach Phosphor zeige — der Aufguss war nämlich in Gährung übergegangen, und der Phosphorgeruch wurde durch eine grosse Menge Zimmtstangen verdeckt —, aber das mit Silberlösung bestrichene Papier gab in wenigen Minuten die Reaction.

tung von Hager, nicht allein nicht schneller, sondern weit langsamer; wahrscheinlich tritt erst, nachdem der Aether verdunstet ist, die Reduction ein. Dass auch der Zusatz einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, wie Bleiessig, den Eintritt der Reaction nicht befördern kann, liegt auf der Hand.

Zur vorläufigen Prüfung auf Blausäure eignet sich vortrefflich die Reaction, welche Blausäure auf Guajakharz bei Gegenwart von Kupfervitriol hervorbringt. Ein mit einer ganz verdünnten wässerigen Lösung dieses Salzes benetzter Streifen von Guajakharzpapier [1]) wird in einer blausäurehaltigen Atmosphäre, auch wenn diese nur minimale Mengen von Blausäure enthält, fast momentan gebläut. Man bringt, wie bei der vorläufigen Prüfung auf Phosphor, die zu untersuchende Masse in einen Kolben, säuert dieselbe mit Weinsäure schwach an, befestigt in der Mündung des Kolbens mittelst eines Korkes einen mit der Kupfersalzlösung befeuchteten Guajakpapierstreifen und erwärmt ganz gelinde (auf 40 bis 50° C.). Wird der Papierstreifen nicht gebläut, so kann man daraus mit Sicherheit die Abwesenheit von freier Blausäure folgern. Da aber auch Ammoniak, flüchtige Ammonverbindungen, Salzsäure und zahlreiche andere flüchtige Körper das Guajakkupfersulfatpapier bläuen, so ist aus dem Eintritt der Reaction nur auf die Möglichkeit des Vorhandenseins von Blausäure zu schliessen, keineswegs bestimmt zu folgern, dass Blausäure vorhanden ist (Pagenstecher, Schönbein).

Nachweis des Phosphors nach Mitscherlich. Mögen sich Phosphor und Blausäure durch den Geruch und die vorläufigen Prüfungen [2]) verrathen haben oder nicht, man operirt nun auf folgende Weise. Man giebt die zu untersuchende Masse, verdünnt mit Wasser, wenn es erforderlich, und etwas sauer gemacht mit Weinsäure [3]), wenn dieses nicht schon geschehen sein sollte, in den kleinen Kolben *A* des in Fig. 1 (a. f. S.) abgebildeten Apparates. Mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt man in der Mündung des Kolbens das lange horizontale Ableitungsrohr *bb*, das sich am Ende nach unten biegt und hier, durch einen Kork hindurch, in das senkrechte Kühlrohr *dd* des gläsernen Liebig'schen Kühlapparates *B* [4]) tritt. Dieser Kühlapparat

[1]) Das Guajakharzpapier wird aus frisch bereiteter Guajaktinctur unmittelbar vor dem Gebrauche angefertigt. Ueber die Bereitung der Tinctur siehe unter Blut. Nach dem Verdunsten des Weingeistes benetzt man das Papier mit einer Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol in 2000 Thln. Wasser.

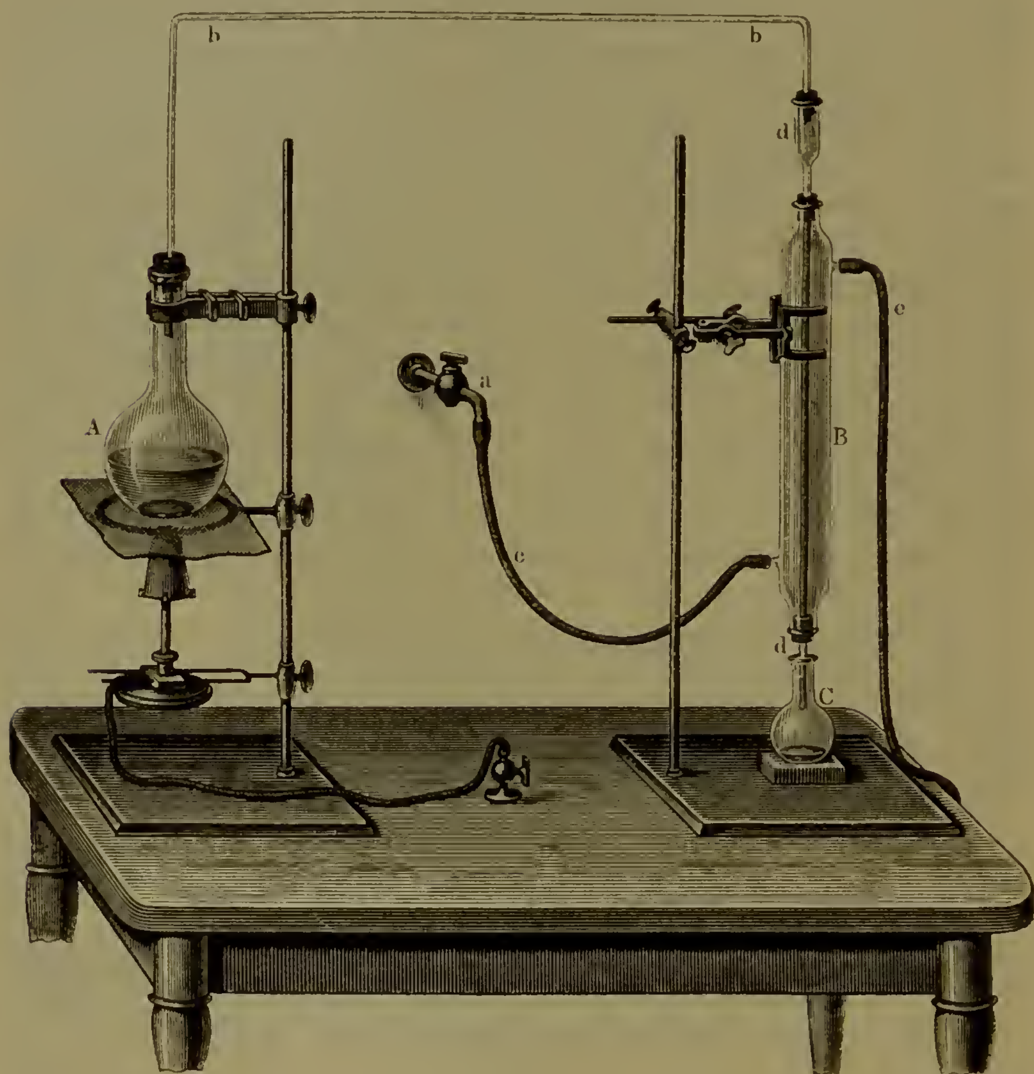
[2]) Man hüte sich, bei diesen die Objecte durch Kupfer, beziehungsweise Silber, zu verunreinigen!

[3]) Die Weinsäure muss rein und namentlich bleifrei sein. Die mit Ammoniak fast neutralisirte wässerige Lösung derselben darf durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden.

[4]) Nach dem Vorschlage von Mohr ersetzt dieser Kühlapparat, welcher in jedem Laboratorium vorhanden sein dürfte, den früher allgemein bei der Ausmittelung des Phosphors angewandten Mitscherlich'schen Kühlapparat.

besteht aus einem Glascylinder, worin das gläserne Kühlrohr *dd* mittelst zweier Kautschukkörke befestigt ist. Der Kühlapparat wird durch ein Stativ in seiner senkrechten Lage gehalten. Mittelst des Wasserhahnes *a* lässt man durch den Schlauch *c* kaltes Wasser in den Kühlapparat fliessen, während das warme Wasser oben, seitwärts, durch *e*

Fig. 1.



abläuft. Unter das Kühlrohr wird das Fläschchen *C* gestellt; es dient zur Aufnahme des Destillates.

Man erhitzt den Kolben, unter welchen man ein Drahtnetz legt, dass sein Inhalt zur Destillation kommt, wobei man die Flamme des Gasbrenners sorgfältigst so regulirt, dass kein Uebersteigen stattfindet. Um das Uebersteigen mit Sicherheit verhüten zu können, darf der Inhalt des Kolbens nicht zu dickflüssig sein. Um der Gefahr des Anbrennens des Kolbeninhaltes überhoben zu sein und einem Springen des Kolbens vorzubeugen, kann man den Kolben auch in einem Chlor-

calciumbade, oder noch besser in einem Paraffinbade erhitzen [1]). In diesem Falle steigere man die Temperatur allmählich bis zum Sieden des Kolbeninhaltes und nicht höher als eben erforderlich. Man berücksichtige, dass die Bäder eine rasche Mässigung der Temperatur nicht gestatten. Erhitzt man über freiem Feuer, so stelle man unter den Kolben eine flache Porzellanschale oder einen Porzellanteller, damit, im Falle der Kolben springt, der Inhalt desselben nicht verloren geht [2]).

Sehr empfehlenswerth erscheint mir der Vorschlag von Buchner, in Fällen, wo die Destillation von heftigem Stossen der Flüssigkeit begleitet und Gefahr vorhanden ist, das Object zu verlieren, wie z. B. bei der Untersuchung leicht anbrennbarer Massen, die Operation mit Hülfe von Wasserdampf auszuführen. Zu dem Zwecke führe man durch den Kork des Kolbens *A* neben der Röhre *b* noch eine rechtwinklig gebogene Röhre, deren einer Schenkel unter das Niveau des Kolbeninhaltes hinabreicht, und verbinde den anderen Schenkel der Röhre mittelst eines Kautschukschlauches mit einem zweiten, destillirtes Wasser enthaltenden Kolben *B*, der in seinem Halse einen Kork mit knieförmig gebogenem Gasableitungsrohre trägt. Erhitzt man nun das Wasser des letzteren Kolbens zum lebhaften Sieden, so gelangen die dabei sich entwickelnden Wasserdämpfe in den Kolben *A* und bringen, indem sie sich hier condensiren, den Inhalt desselben schnell und gefahrlos bis zur Destillation. Wenn der Process erst einmal im Gange ist, kann man in der Regel auch den Kolben *A* unbedenklich erhitzen und dann durch angemessene Regulirung des Wasserdampfstromes das Volumen der Flüssigkeit in *A* auf demselben Niveau erhalten, d. h. erreichen, dass die abdestillirende Flüssigkeit durch Dampfcondensation fortwährend ersetzt wird. Um einem Zurücksteigen der Flüssigkeit aus *A* in den den Wasserdampf liefernden Kolben *B* vorzubeugen, bringe man in dessen Korke neben der Gasleitungsröhre noch eine Sicherheitsröhre (ein einfaches, gerades Glasrohr, welches unter das Niveau

[1]) Ich empfehle zu dem Zwecke das *Paraffinum liquidum* des Deutschen Arzneibuches, die aus Petroleum, nach Beseitigung von bei niedriger Temperatur siedenden Bestandtheilen, gewonnene farblose und geruchlose, über 360° siedende dickliche Flüssigkeit, welche zur Darstellung von *Unguentum Paraffini* (Vaselin) dient.

[2]) Es mag hier ein für alle Mal gesagt sein, dass man bei allen Operationen, welche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen vorkommen, etwaigen Verlusten, die in Folge des Zerspringens von Gefässen eintreten können, in der oben angegebenen Weise möglichst vorzubeugen hat. Wenn thunlich, erhitze man nicht über freiem Feuer, sondern im Wasserbade. Metallgefässe, z. B. kupferne, als Bäder anzuwenden, ist nicht ganz unbedenklich, weil sie die Gefahr einer unliebsamen Verunreinigung der zu untersuchenden Objecte mit sich bringen. Jedenfalls benutze man solche Gefässe mit weitgehendster Vorsicht oder wende echte Porzellangefässe an. Vor Behältern aus Hartglas warne ich, da die Erwartungen, die man auf deren Vorzüge, namentlich ihre Haltbarkeit, gesetzt hatte, sich nicht erfüllt haben. Eine geringe Verletzung ihrer Oberfläche (etwa durch ein Sandkörnchen) kann genügen, um sie ebenso zerspringen zu machen, wie die bekannten Bologneser Flaschen.

des Wassers taucht, erfüllt den Zweck) an. Natürlich kann man sich zur Entwickelung des Wasserdampfes auch einer tubulirten (mit Sicherheitsröhre versehenen) Retorte oder eines kleinen Dampfkessels (etwa eines Papin'schen Topfes) bedienen.

Ist die zu untersuchende Masse, der Inhalt des Kolbens *A*, phosphorhaltig, so bemerkt man während der Destillation, die in einem ganz dunklen Raume ausgeführt werden muss, da, wo die Dämpfe oben in die Kühlröhre treten, fortwährend ein deutliches Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden, innerhalb enger Grenzen auf- und niedersteigenden Ring. Um alle Lichtreflexe von dem Kühlapparate fern zu halten, kann man zwischen diesem und dem Destillirapparate einen passenden Schirm von Pappe anbringen.

Dies ausgezeichnete Verfahren zur Auffindung des Phosphors rührt von Mitscherlich her. Die Masse von einigen Zündhölzchen reicht aus, um das Leuchten zu veranlassen. Man kann den Kolben lange erhitzen, ohne dass das Leuchten aufhört. Als bei einem Versuche Mitscherlich's die Destillation nach einer halben Stunden unterbrochen wurde, der Kolben hierauf 14 Tage lang offen hingestellt und dann die Destillation wiederholt wurde, zeigte sich immer noch das Leuchten. Die Masse enthielt in 150 g 1.5 mg Phosphor, also $^{1}/_{100000}$ Phosphor, in 100 g 1 mg.

Am Boden der Flasche, in welcher sich das Destillat ansammelt, findet man Phosphorkügelchen, wenn die Menge des vorhandenen Phosphors nicht sehr gering ist. 150 g einer Masse, welche 2 cg Phosphor enthielt, gaben so viel Phosphorkügelchen, dass der zehnte Theil hinreichte, um sie als Phosphor zu erkennen[1]). Einen Theil kann man mit Alkohol abwaschen und auf ein Filter bringen; wenn dies an einem warmen Orte getrocknet wird, so schmilzt der Phosphor und entzündet sich. Ein anderer Theil wird unter Wasser in einem gut verschlossenen, am besten einem zugeschmolzenen Röhrchen dem Gerichte übergeben.

In dem Destillate ist phosphorige Säure enthalten. Giebt man demselben starkes Chlorwasser hinzu, und concentrirt man es durch Eindampfen in einem Porzellanschälchen, so resultirt eine Lösung von Phosphorsäure, concentrirt genug, um die Reactionen dieser Säure zu zeigen. Auch Phosphorkügelchen werden begreiflich auf diese Weise in Phosphorsäure verwandelt.

Man giebt von der entstandenen Lösung zu Molybdänsäureflüssig-

[1]) Nach Untersuchungen von Schifferdecker, welche derselbe auf Veranlassung von Lothar Meyer angestellt hat, erhält man aus je 1,5 bis 2 mg Phosphor nach dem Mitscherlich'schen Verfahren 1 mg im Destillate, wenn man keinen unnöthig grossen Destillirkolben anwendet und dafür sorgt, dass das Leuchten im Kühlrohre, nicht im Kolben oder der diesen mit dem Kühlrohre verbindenden Röhre, stattfindet, anderen Falls viel weniger.

keit[1]), die sich in einer Probirröhre befindet und darin auf etwa 40° C. erwärmt worden ist; die Flüssigkeit färbt sich gelb, und es scheidet sich allmählich der die Phosphorsäure charakterisirende, citrongelbe, pulverige Niederschlag aus (phosphormolybdänsaures Ammon). Man erinnere sich, dass (relativ) viel Phosphorsäure die Reaction nicht giebt; man setze also die fragliche Lösung tropfenweise, nach und nach, der Molybdänflüssigkeit zu.

Einen anderen Theil der Lösung macht man mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch und fügt dann einige Tropfen Magnesiamixtur[2]) hinzu; es entsteht der charakteristische, weisse, krystallinische Niederschlag von phosphorsaurem Ammon-Magnesium.

Durch vorstehende Reactionen ist das Vorhandensein von phosphoriger Säure und Phosphor im Destillate hinreichend erwiesen; von einer anderweitigen Prüfung desselben wird unten die Rede sein.

Wenn sich bei der Destillation das Leuchten nicht sogleich zeigt, so unterbreche man sie nicht. Enthält die zu untersuchende Masse, die Masse im Kolben, Alkohol (dieser kann z. B. durch geistige Getränke hinein gekommen sein), so tritt das Leuchten nicht eher ein, als bis derselbe überdestillirt ist. Alkoholdampf verhindert nämlich das Leuchten. Ebenso hindert Aetherdampf das Leuchten; der Aether destillirt aber noch schneller als Alkohol über. Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass sich vorhandener Aether in der zu untersuchenden Masse (er kann durch Medicamente hinein gekommen oder, um die Masse zu conserviren, zugesetzt sein) durch den Geruch zu erkennen geben wird. Ferner beeinträchtigt Carbolsäure die Erscheinung[3]). Auch Terpentinöldampf hindert das Leuchten und zwar fortwährend. Es wird behauptet, dass auch freie Buttersäure das Leuchten hindere, was nach meinen Erfahrungen nicht unter allen Umständen der Fall zu sein scheint[4]). Fettes Oel hindert es nicht; man kann

---

[1]) 1 Thl. Molybdänsäure in 4 Thln. 10procentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung in 15 Thle. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht gegossen, nach längerem Stehen filtirt. Ich mache hier darauf aufmerksam, dass selbst sogen. schwedisches Filtrirpapier nicht immer frei von Phosphaten ist. Es ist dann die Ursache, dass beim Filtriren der Molybdänflüssigkeit diese anfänglich trübe durch das Filter geht. Solches Papier muss durch Behandlung mit ganz verdünnter Salpetersäure von den phosphorsauren Salzen und schliesslich durch Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit werden.

[2]) 1 Thl. schwefelsaures Magnesium und 1 Thl. Salmiak gemeinschaftlich in 8 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit 4 Thln. Ammoniakflüssigkeit vermischt, nach einigen Tagen filtrirt.

[3]) Nach Beobachtungen von Mankiewicz. Bei Destillation von 1 mg Phosphor mit 200 g 3procentigen Carbolwassers konnte ein Leuchten nicht beobachtet werden, auch nicht nach Zusatz von 2 mg des Elementes zu dieser Menge der Carbollösung; indessen wurde das Leuchten ganz deutlich, als derselben 5 mg Phosphor hinzugefügt wurden.

[4]) Roussin giebt an, dass bei der Destillation eines phosphorhaltigen, mit Zucker und Butterbrot versetzten Milchkaffees das Leuchten ausgeblieben sei; das-

deshalb bei der Destillation einige Tropfen davon zusetzen, um die Schaumbildung zu mässigen. Faules Blut hindert es ebenfalls nicht (Fresenius und Neubauer). Das Leuchten ist ein so schönes Erkennungsmittel, ja unter Umständen das einzige, welches unanfechtbar die Gegenwart von Phosphor beweist (siehe unten), dass ich die Destillation in einer Atmosphäre von Kohlensäure, um es, nämlich die Oxydation des Phosphors, zu hindern, nicht empfehlen kann. Auch wird es in der Mehrzahl der Fälle gleichgültig sein, ob das Destillat Phosphor oder phosphorige Säure enthält. Dass das Destillat, wie angegeben, untersucht wird, auch wenn sich das Leuchten nicht zeigte, versteht sich von selbst.

Für alle Fälle ist es zweckmässig, das Destillat nicht in einer einzigen Vorlageflasche zu sammeln, sondern die Flasche, nachdem einige Gramme überdestillirt sind, gegen eine andere zu vertauschen. In diesem ersten Destillate lassen sich dann flüchtige riechende Körper, wie Alkohol, Aether, auch Chloroform, durch den Geruch erkennen, und hier ist auch die Blausäure zu suchen.

Da Phosphorhölzchen neben Phosphor stets Stoffe enthalten, welche bei der Destillation auf denselben oxydirend einwirken können (Braunstein, Mennige, chromsaures Kalium u. a. m.), so empfiehlt es sich in solchen Fällen, wo man vermuthet, dass der Phosphorgehalt der Objecte von Zündhölzchen herrühre, die Destillation derselben unter Zusatz eines reducirend wirkenden Körpers vorzunehmen. Hager empfiehlt zu dem Zwecke einen Zusatz von Eisenvitriol.

Nachweis des Phosphors nach Lipowitz. Ehe Mitscherlich's Verfahren zur Auffindung des Phosphors bekannt war, wurde zu demselben Zweck ein von Lipowitz ersonnenes Verfahren benutzt. Es gründet sich darauf, dass Schwefel, wenn man ihn mit phosphorhaltigen Massen erhitzt, aus diesen den Phosphor aufnimmt, und dass dieser in dem Schwefel leicht zu erkennen und nachzuweisen ist. Macht man den Versuch in einer Retorte, so riecht häufig das Uebergegangene nach Phosphor, und es lässt sich auch darin der Phosphor mit Sicherheit erkennen.

Man operirt auf folgende Weise. Die zu untersuchenden Massen werden mittelst verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in eine Retorte gebracht. Man wirft dann einige Stückchen Schwefel ein und beginnt, nach lose angelegter Vorlage, die gut gekühlt wird, die Destillation. Nach ungefähr halbstündigem Kochen unterbricht man diese. Das Destillat wird auf die Weise, wie es S. 18 angegeben, untersucht, nämlich mit Chlor-

---

selbe sei jedoch eingetreten, nachdem die freie Säure durch Kaliumcarbonat abgesättigt worden. Ich habe wiederholt Phosphor mit Wasser, welches verhältnissmässig viel freie Buttersäure enthielt, destillirt und vom Beginn der Destillation an das Leuchten wahrgenommen. Nach Beobachtungen von Schwanert sollen jedoch lösliche Quecksilber-, Silber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumsalze, ja selbst unlösliche Verbindungen dieser Metalle, z. B. Bleisulfat, Chlorsilber, wenn die Menge derselben gegen die des Phosphors überwiegt, das Leuchten verhindern. Nach Beobachtungen von H. Beckurts [Archiv d. Pharm. (3. Reihe), XXI. Bd., S. 582] hindern Bleisalze (Acetat, Nitrat, Sulfat) das Leuchten nicht.

wasser verdampft und die zurückbleibende Flüssigkeit auf Phosphorsäure geprüft.

Der Rückstand von der Destillation wird, nach dem Erkalten, aus der Retorte gebracht, die Schwefelstückchen werden herausgelesen und abgespült. Erwärmt man dieselben in einem Porzellanschälchen im Wasserbade, so leuchten sie, wenn sie Phosphor enthalten; behandelt man sie mit rauchender Salpetersäure, so resultirt eine Flüssigkeit, in welcher sich die Phosphorsäure nachweisen lässt. Einige der Schwefelstückchen kann man in einem Glasröhrchen mit Wasser übergiessen, die Röhre verkorken oder zuschmelzen und dem chemischen Gutachten beifügen. Bei längerem Aufbewahren geht zwar das Leuchtvermögen verloren, aber im Wasser ist doch die Phosphorsäure zu erkennen.

Lipowitz vermochte durch sein Verfahren $^1/_{140000}$ Phosphor in einer Speise mit Sicherheit nachzuweisen, und selbst wenn das Destillat keine Spur von phosphoriger Säure enthielt, liess sich der Phosphor in dem Schwefel noch auffinden.

Es ist wohl kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass sich dies Verfahren zur Auffindung des Phosphors auch mit der Untersuchung auf Blausäure verbinden lässt. Die Blausäure geht bei der Destillation zuerst über, man wechselt die Vorlage, sobald sie die zur Prüfung auf Blausäure erforderliche Menge Destillat enthält.

Mulder schlägt vor, das Verfahren von Lipowitz mit dem von Mitscherlich zu verbinden. Man soll nach ihm die Masse in einem langhalsigen Kolben im Wasserbade bei 50° C. mit rundlichen Stückchen Schwefel digeriren (unter öfterem Bewegen, O.) und dann die Schwefelstückchen in dem Apparate von Mitscherlich behandeln, also mit Wasser in dem Kolben des Apparates erhitzen. Für das Zweckmässigste hält er es, in die auf Phosphor zu untersuchende Masse weichen Schwefel, an dünnen Platindrähten befestigt, zu bringen, diese von Zeit zu Zeit herauszunehmen und den Schwefel durch Erwärmen in einem Porzellanschälchen, im Wasserbade, auf Phosphorgehalt zu untersuchen. Es ist klar, dass die Digestion mit Schwefel in einer Retorte vorgenommen werden muss, wenn man zugleich auf Blausäure untersuchen will.

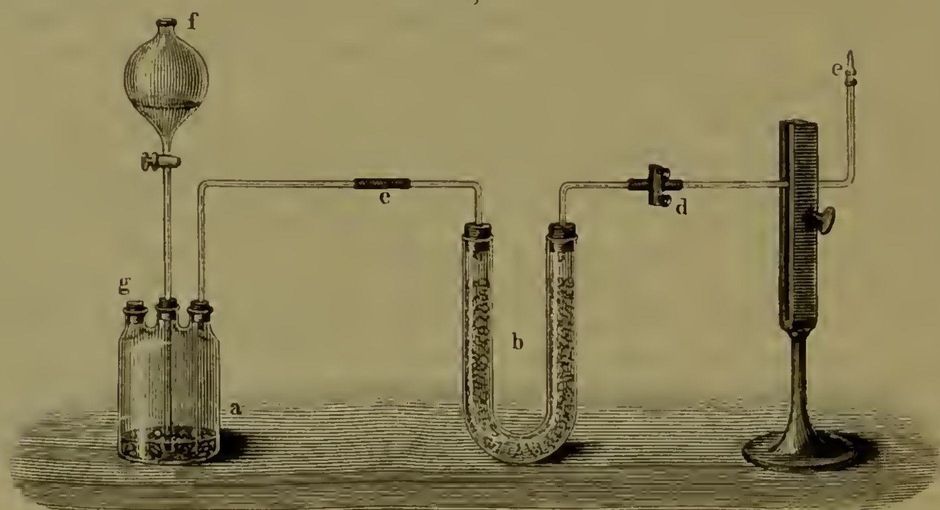
Nachweis des Phosphors nach Dusart und Blondlot. Vor einiger Zeit hat ein von Dusart und Blondlot aufgefundenes Verfahren, sehr kleine Mengen von Phosphor nachzuweisen, viel Aufsehen erregt. Giebt man nämlich in einen Entwickelungsapparat, der Wasserstoffgas liefert, und aus welchem das Gas durch eine mit Platinspitze versehene Röhre ausströmt und angezündet mit farbloser Flamme verbrennt, ein wenig Phosphor oder ein wenig von gewissen Phosphorverbindungen, z. B. phosphorige Säure, Phosphorsilber, so erhält die Wasserstoffgasflamme im Inneren einen prächtig grünen Kegel, und drückt man ein Porzellanschälchen in die Flamme, so schimmert diese smaragdgrün.

Zum Gelingen des Versuches ist die Platinspitze (sie kann einem Löthrohre entnommen, aber auch aus einem Stückchen Platinblech durch geeignetes Zusammenrollen hergestellt werden) unerlässlich; von Glas erhält die Flamme die gelbe Färbung, welche Natriumverbindungen ihr ertheilen. Unterhalb der Spitze muss die Röhre gekühlt

werden; man umwickelt sie mit Baumwolle oder Papier und befeuchtet diese. Die Färbung ist nur im Dunkeln oder bei schwachem Tageslichte deutlich sichtbar.

Für den Versuch eignet sich der in Fig. 2 abgebildete Apparat, welcher im Wesentlichen mit dem von Dusart und Blondlot vorgeschlagenen übereinstimmt. *a* stellt eine dreihalsige Woulf'sche Flasche von 300 bis 500 ccm Inhalt mit einem sogen. Scheidetrichter *f* dar, der als Flüssigkeitsbehälter dient; dieser, einen Wasserstoffentwickler darstellende Theil des Apparates ist mittelst eines Stückchens Gummischlauch *c* mit einer U-Röhre *b* in Verbindung gesetzt, in der sich mit concentrirter Kalilauge befeuchtete Bimssteinstücken befinden, um eventuell Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, der der Wasserstoffflamme eine intensiv blaue Färbung verleiht und die Phosphorreaction beeinträchtigen, ja aufheben könnte. An die U-Röhre ist,

Fig. 2.



wiederum mittelst einer Gummiverbindung, die durch den Schraubenquetschhahn *d* geöffnet oder gesperrt werden kann, die knieförmig gebogene Glasröhre angeschlossen, die, wie gesagt, in ein Platinhütchen endet, das durch nassgehaltene Baumwolle zu kühlen ist.

In die Flasche *a* bringt man nun reines, phosphorfreies Zink, gekörnt oder in kurzen Stangen, und lässt durch den Scheidetrichter *f* reine, mit 4 bis 5 Thln. Wasser verdünnte Schwefelsäure zufliessen. Sollte, wegen der Reinheit der Reagentien, die Wasserstoffentwickelung zunächst zu träge sein, so kann man diese durch Zusatz einer Spur Platinchloridlösung befördern. Hat bei geöffnetem Quetschhahn die Gasentwickelung so lange gewährt, dass man annehmen kann, dass die Luft aus dem Apparate völlig verdrängt wurde, so zündet man das Gas an der Platinspitze an, nöthigen Falls durch Regulirung des Quetschhahnes dafür sorgend, dass eine passende Flamme entsteht. Erscheint diese im Dunkeln oder bei sehr schwacher Beleuchtung wenig

leuchtend, fast farblos, und zeigt sich kein grüner Kern, kein grünes Leuchten, wenn man die Flamme in eine kalte Porzellanschale hineinhält, sie dadurch abkühlt, so ist durch diesen „blinden“ Versuch die Reinheit der Materialien, wie des Apparates dargethan [1]).

Die auf Phosphor zu untersuchenden Massen unmittelbar in das Gasentwickelungsgefäss zu bringen, ist unzulässig. Abgesehen davon, dass eine weitere Untersuchung derselben kaum noch möglich wäre, und dass die Gasentwickelung unter starkem Schäumen erfolgen würde, verhindern viele organische Stoffe das Auftreten der Färbung der Flamme. Vortrefflich geeignet ist das bei Mitscherlich's Verfahren erhaltene Destillat, nur muss es frei sein von Alkohol und Aether, weil diese die Grünfärbung der Flamme ebenfalls hindern. Eventuell muss man also von dem Theile des Destillates verwenden, der in einer späteren Periode der Destillation übergegangen ist. Man giesst das Destillat durch den sonst mit einem Stopfen verschlossenen Tubus *g* in *a*. Dann lässt man *a* sich mit Gas füllen, natürlich bei geschlossenem Quetschhahn *d*, öffnet hierauf diesen, nachdem der grösste Theil der Säure in den Scheidetrichter *f* aufgestiegen ist, und zündet das Gas an. Ist die erste Füllung für den Versuch verbraucht, so schliesst man den Quetschhahn, damit sich von Neuem Gas in *a* ansammle, die Säure in *f* aufsteige. Das Destillat, welches Fresenius und Neubauer aus einem Gemische von 200 g Wasser und faulendem Blute, dem 1 mg Phosphor zugesetzt war, erhielten, ertheilte dem Gase von zwei Füllungen der Entwickelungsflasche, zu 400 cbcm, die Eigenschaft, die Phosphorreaction ganz intensiv zu geben, und selbst nach der dritten Füllung war die Reaction noch deutlich [2]).

Sehr schön wird die fragliche Reaction durch Phosphorsilber hervorgerufen, und da ein Gas, welches Phosphordampf enthält, aus einer Lösung von salpetersaurem Silber Phosphorsilber fällt (S. 14), so hat man darauf das folgende Verfahren zur Nachweisung des Phosphors gegründet.

Man giebt die zu untersuchende, wenn nöthig, mit Wasser vermischte und angesäuerte Masse in einen Kolben und schliesst diesen mit einem Korke, durch welchen eine bis auf den Boden des Kolbens hinabreichende Zuleitungsröhre und eine Ableitungsröhre hindurchgehen. Die erstere wird mit einem Apparate, der Kohlensäuregas liefert, in Verbindung gesetzt [3]), die letztere mit zwei Woulf'schen

---

[1]) Selbst das „*Zincum purum*“ des Handels enthält nicht eben selten Phosphor.

[2]) Nach Dalmon soll die grüne Färbung noch deutlicher hervortreten, wenn man über die Wasserstoffflamme, wie bei dem bekannten Versuche der sogen. chemischen Harmonika, eine enge Glasröhre schiebt. Nach meinen Erfahrungen gewährt diese Modification keine Vortheile vor dem oben angegebenen Verfahren.

[3]) Der oben (Fig. 2) abgebildete Gasentwickelungsapparat, natürlich bis *c*, kann dazu benutzt werden.

Flaschen, welche mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silber beschickt sind. Ist die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure verdrängt, so erwärmt man ihn im Wasserbade und setzt das Durchleiten eines langsamen Stromes des Gases [1]) Stunden lang fort. Vorhandener Phosphor verdampft unoxydirt in dem Gasstrome und scheidet aus der Silberlösung schwarzes Phosphorsilber ab [2]). Die Entstehung eines schwarzen Niederschlages beweist begreiflich noch nicht das Vorhandensein von Phosphor, der Niederschlag kann durch andere reducirende Stoffe oder durch Schwefelwasserstoff veranlasst sein. Man sammelt denselben auf einem kleinen Filter, wäscht ihn aus, spült ihn mit Wasser durch *g* in *a* (Fig. 2), operirt überhaupt so, wie es oben für das Destillat von Mitscherlich's Verfahren angegeben ist. Die kleinste Spur von Phosphorsilber, welche sich in dem schwarzen Niederschlage befindet, ruft die grüne Färbung der Wasserstoffgasflamme hervor. Das Waschwasser von dem Phosphorsilber-Niederschlage enthält Phosphorsäure. Entfernt man aus demselben das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber, so hat man eine Flüssigkeit, in welcher sich die Phosphorsäure durch die oben angegebenen Reactionen nachweisen lässt.

Obgleich das zuletzt beschriebene Verfahren der Nachweisung des Phosphors nichts zu wünschen übrig lässt, ist durch dasselbe doch nicht in jedem Falle der Beweis für das Vorhandensein von Phosphor zu erbringen. Selmi hat nämlich nachgewiesen, dass faulende thierische Stoffe (z. B. Gehirn, Eiweiss), ja selbst in Weingeist aufbewahrte menschliche Leichentheile Phosphorverbindungen enthalten können, welche sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen und in Silberlösung einen Niederschlag erzeugen, der im Dusart-Blondlot'schen Apparate die Phosphorreaction giebt. Im Hinblick auf solche Thatsachen ist unter Umständen der völlig unantastbare Beweis für das Vorhandensein von Phosphor nur dann als geliefert anzusehen, wenn bei dem Mitscherlich'schen Versuche in der Kühlröhre die leuchtenden Dämpfe beobachtet wurden.

Nachweis der phosphorigen Säure. Ist es nicht gelungen, mittelst einer der angegebenen Methoden in den Objecten Phosphor als solchen aufzufinden, so muss man, falls der Verdacht einer Vergiftung mit Phosphor vorliegt, noch den Versuch machen, das erste Oxydationsproduct desselben, die phosphorige Säure, in welche bekanntlich der Phosphor sehr leicht umgewandelt wird, nachzuweisen [3]).

---

[1]) Das Gas wird zweckmässig durch Wasser gewaschen.

[2]) Zwei Woulf'sche Flaschen mit der Lösung zu beschicken, empfehle ich, um jede Spur von Phosphor zu fixiren.

[3]) Nach neueren Beobachtungen von Fischer und Müller, sowie von Elvers scheint übrigens der Phosphor im thierischen Körper sich weit langsamer völlig in phosphorige Säure und Phosphorsäure zu verwandeln, als man nach seiner leichten

Gelingt dieses, so ist dadurch der Beweis geliefert, dass ursprünglich Phosphor vorhanden war [1]). Allein aus dem Vorhandensein von Phosphorsäure, des höchsten Oxydationsproductes, kann man in der Regel, wenn man es mit thierischen oder pflanzlichen Stoffen (Speiseüberresten) zu thun hat, nicht den Schluss ziehen, dass ursprünglich Phosphor vorhanden war, weil bekanntlich in diesen wie in jenen meistens Phosphorsäureverbindungen präexistiren.

Zur Nachweisung der phosphorigen Säure bringt man nach Fresenius und Neubauer einen wässerigen Auszug der Substanzen [2]) in dem in Fig. 2 oder unten bei der Besprechung des Verfahrens von Fresenius und Babo zur Reduction des Arsens abgebildeten Gasentwickelungsapparate *af* resp. *ab* mit einem Gemische aus reinem (phosphorfreiem) Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure zusammen, leitet das entweichende Gas, welches, wenn phosphorige Säure vorhanden ist, Phosphorwasserstoffgas enthält, in eine neutrale wässerige Auflösung von salpetersaurem Silber [3]), und prüft den eventuell entstehenden schwarzen Niederschlag von Phosphorsilber nach der Methode von Dusart und Blondlot, wie oben angegeben worden ist. Es mag zum Ueberfluss nochmals hervorgehoben werden, dass die Bildung eines schwarzen Niederschlages in der Silberlösung noch kein Beweis für das Vorhandensein vor phosphoriger Säure ist. Eine nachherige Prüfung desselben nach dem Dusart-Blondlot'schen Verfahren, mit Zink und Schwefelsäure, ist unerlässlich. Leitet man das aus dem wässerigen Auszuge der Objecte bei Berührung mit Zink und Schwefelsäure sich entwickelnde Gas durch die U-förmige Röhre *b* (Fig. 2), welche mit Kalilauge durchtränkte Bimssteinstückchen enthält, oder eine mit einer Brechweinsteinlösung beschickte Waschflasche hindurch, ehe man es in die Silberlösung treten lässt, so kann in dieser ein Niederschlag von Schwefelsilber nicht entstehen. Ich bemerke endlich, dass die von dem Phosphorsilber abgehende Flüssigkeit Phosphorsäure enthält (S. 14) [4]).

Oxydirbarkeit ausserhalb desselben annehmen sollte. Erstere vergifteten drei Meerschweinchen mit je 0,023 g Phosphor, vergruben die Thiere und konnten in zweien von ihnen, welche nach Ablauf von vier resp. acht Wochen exhumirt wurden, mittelst des Mitscherlich'schen Verfahrens noch Phosphor, in dem dritten nach Ablauf eines Vierteljahres wenigstens noch phosphorige Säure nachweisen. Elvers hat auch von einem Falle berichtet, wo Phosphor in einer menschlichen Leiche noch acht Wochen nach dem Tode nachweisbar war.

[1]) Vorausgesetzt natürlich, dass die Annahme der directen Einführung von phosphoriger Säure ausgeschlossen ist.

[2]) Liegen z. B. Speiseüberreste zur Untersuchung vor, so vermischt man dieselben, erforderlichen Falles, mit Wasser bis zur Herstellung eines dünnen Breies, giebt diesen auf ein leinenes Seihetuch und verwendet die ablaufende Flüssigkeit.

[3]) Dieselbe ist zweckmässig in zwei mit einander verbundenen Woulf'schen Flaschen (S. 24) enthalten.

[4]) Ein anderes Verfahren zur Nachweisung kleiner Mengen von phosphoriger Säure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen fehlt leider noch. Durch das in Rede stehende werden den Objecten grosse Mengen von Schwefelsäure und Zink-

Nachweis der Blausäure und giftiger Cyanmetalle bei Abwesenheit von Ferrocyaniden oder Ferricyaniden. Die Blausäure lässt sich ebenso sicher nachweisen wie der Phosphor. Sie geht, wie

---

vitriol, welche eine etwa noch vorzunehmende Untersuchung auf andere Gifte mindestens erschweren, beigemengt. Es dürfte sich demnach empfehlen, zu dem Versuche der Nachweisung von phosphoriger Säure einen besonderen Theil der Untersuchungsobjecte zu verwenden. Auch muss man berücksichtigen, dass (etwa als Medicament genommene) unterphosphorigsaure Salze mit Zink und Schwefelsäure Phosphorwasserstoffgas entwickeln und dass, wenn die oben (S. 24) erwähnten Angaben von Selmi richtig sind, bei der Fäulniss thierischer und pflanzlicher Substanzen, denen kein Phosphor zugeführt wurde, sich wohl auch Stoffe bilden können, welche durch Wasserstoff in Phosphorwasserstoff übergeführt werden. Phosphorsäure wird nach meinen Erfahrungen durch Zink und Schwefelsäure nicht zu Phosphorwasserstoff reducirt. Wenn Herapath behauptet, dass Knochenasche, Superphosphat und andere Phosphate bei Berührung mit Zink und Schwefelsäure ein Gas liefern, welches in Silberlösung einen phosphorhaltigen Niederschlag hervorbringe, so glaube ich annehmen zu können, dass er zu seinen Versuchen ein phosphorhaltiges Zink benutzte, und Dragendorff hat mir beigestimmt. Es hat seine Schwierigkeiten, ein völlig phosphorfreies Zink zu bekommen.

Es ist zu verlangen, dass durch einen blinden Versuch dargethan wurde, dass der beim Auflösen der im eigentlichen Versuche zur Verwendung gelangenden Menge von Zink in der Säure sich entwickelnde Wasserstoff in Silberlösung keinen Niederschlag erzeugt, welcher sich in dem Dusart'schen Apparate als phosphorhaltig erweist, wenn der eigentliche Versuch entscheidend sein soll. (Siehe die Ausführungen über den Begriff „Reinheit der Reagentien" im Capitel der Untersuchung auf metallische Gifte.)

Es kann auch — auf diese Möglichkeit hat Dragendorff hingewiesen — in den von Herapath angewandten Materialien Arsen enthalten gewesen sein und zur Entstehung des Niederschlages in der Silberlösung Veranlassung gegeben haben. Arsenwasserstoff reducirt nämlich aus einer Lösung von salpetersaurem Silber schwarzes metallisches Silber (siehe unter Ausmittelung des Arsen). — Es mag hier noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei einer gemuthmaassten Phosphorvergiftung eventuell auch der Harn in den Bereich der Untersuchung hineinzuziehen ist. Harn von mit Phosphor Vergifteten entwickelt nach Beobachtungen von Selmi und Anderen mit Zink und Schwefelsäure ein Gas, welches — nachdem es zweckmässig durch Brechweinsteinlösung vom Schwefelwasserstoff befreit ist — in Silberlösung einen Niederschlag hervorruft, der im Dusart-Blondlot'schen Apparate die grüne Flammenfärbung erzeugt.

Dass endlich das erörterte Verfahren ganz exact den Nachweis von phosphoriger Säure und damit eine stattgehabte Phosphorvergiftung darthun kann, darüber hat vor einiger Zeit Polleck berichtet. Ihm gelang mittelst desselben der Nachweis in einer Leiche und zwar noch drei Monate nach dem Tode. Er behandelte den wässerigen Auszug der Theile mehrere Tage bei 80° bis 90° mit Zink und Säure, unter Zusatz einiger Stückchen Platinblech.

Daneben fand Polleck — die Vergiftung geschah mittelst Phosphorbacillen — Antimon und Arsen, die in dem Phosphor der Bacillen enthalten gewesen waren. Wie hätten sich — so fragt Polleck mit Recht — aber die Verhältnisse gestaltet, wenn das Vorhandensein von phosphoriger Säure die Diagnose auf Einführung von Phosphor nicht mehr gestattet haben würde, wenn der Phosphor schon völlig zu Phosphorsäure umgewandelt gewesen wäre? Hätte dann nicht unter Umständen die Anklage auf eine vermeintliche Arsenvergiftung gestellt werden können, wenn nämlich die Phosphorbacillen durch einen Zufall der Beschlagnahme entgangen wären? (Vergl. dessen höchst interessanten Aufsatz im Archiv d. Pharm., XXV. Bd., S. 190.)

oben gesagt, bei der Destillation schon im Anfange zum grössten Theil über, und ist nicht zu wenig davon im Destillate enthalten, so kann das Destillat Bittermandelgeruch zeigen. Indess ist das Fehlen dieses Geruches keineswegs ein Beweis, dass Blausäure nicht zugegen; der Geruch der Säure kann z. B. durch einen fauligen Geruch ganz verdeckt werden.

Um zu ermitteln, ob in dem Destillate Blausäure vorhanden, giebt man zu einem Theile desselben (des zuerst übergegangenen) in einem Probirgläschen einige Tropfen reiner Kalilauge oder Natronlauge [1]), setzt einige Tropfen Eisenvitriollösung hinzu und schüttelt tüchtig durch, so dass sich der entstandene Niederschlag dunkel färbt. Nunmehr fügt man tropfenweise Salzsäure hinzu, bis zur sauren Reaction. Enthält das Destillat Blausäure, so bleibt Berlinerblau ungelöst, oder es entsteht, wenn die Menge der Blausäure sehr gering ist, eine grünblaue Flüssigkeit, aus welcher nach längerem Stehen Flocken von Berlinerblau sich ablagern.

Die Reaction ist ebenso empfindlich wie charakteristisch. Wie sie zu Stande kommt, leuchtet ein. Beim Zusammentreffen von Blausäure, Kalilauge und Eisenvitriol bildet sich Blutlaugensalz (Ferrocyankalium), und schüttelt man tüchtig durch, so verwandelt sich das überschüssige Eisenhydroxydul in Eisenhydroxyduloxyd. Setzt man nun Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, so fällt das Blutlaugensalz aus der entstehenden Eisenchloridlösung Berlinerblau. Man kann auch mit der Eisenvitriollösung zugleich etwas Eisenchloridlösung hinzufügen oder später mit der Salzsäure. Ich rathe davon ab, die blausäurehaltige Flüssigkeit mit der Alkalilauge und dem Eisenvitriol zu erwärmen, um die Bildung von Blutlaugensalz zu fördern; der Niederschlag wird dann zu krystallinischem Eisenoxyduloxyd, das sich beim Zusatz von Salzsäure nicht leicht löst. Auch vermeide man einen zu grossen Ueberschuss von Alkalilauge und von Eisensalz. Selmi behauptet, dass beim Schütteln einer stark alkalischen Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenhydroxyd Bildung von rothem Blutlaugensalz einträte.

Einen anderen Theil des Destillates vermischt man mit wenigen Tropfen schwacher Kalilauge oder Natronlauge, fügt dann gelbes Schwefelammonium [2]) hinzu, erwärmt das Gemisch und verdampft es in einem Porzellanschälchen, bei gelinder Wärme, bis es farblos ge-

---

[1]) Aus *Kalium carbonicum e tartaro* oder durch Einwirkung eines Stückchens Natrium auf Wasser dargestellt.

[2]) Schwefelammonium nennt man bekanntlich die Lösung von Ammoniumsulfuret oder Ammoniumhydrosulfid (Ammoniumsulfhydrat), welche resultirt, wenn man durch Ammoniakflüssigkeit anhaltend Schwefelwasserstoffgas leitet. Für manche Verwendungen, auch für die obige, ist es erforderlich, ein wenig Schwefel in derselben zu lösen, so dass sie gelb wird, was übrigens bei längerem Aufbewahren von selbst eintritt.

worden, oder auch bis zur Trockne. Der Rückstand, eventuell in Wasser gelöst, wird durch die erforderliche Menge Salzsäure schwach sauer gemacht und nach einigen Minuten Eisenchlorid hinzugegeben; es entsteht eine blutrothe Färbung, wenn Blausäure im Destillat enthalten war (Liebig).

Diese Probe gründet sich darauf, dass Blausäure durch Mehrfach-Schwefelalkalimetalle in Rhodansalze (sulfocyansaure Salze) umgewandelt wird, welche mit Eisenchlorid die Färbung (Eisenrhodanid) geben. Der Zusatz der Kalilauge vor dem des Schwefelammoniums hat den Zweck, die Blausäure in Cyankalium überzuführen, welches mit dem Schwefel des Schwefelammoniums dann Rhodankalium bildet. Wird ohne vorherigen Zusatz von Kali abgedampft, so kann die Blausäure übersehen werden, weil Rhodanammonium selbst bei der Temperatur des Wasserbades in bemerkbarer Menge sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt[1]). Es steht natürlich nichts im Wege, die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit unmittelbar mit einigen Tropfen einer Lösung von Kaliumpolysulfuret einzudunsten. Man hüte sich dann nur vor einem zu grossen Ueberschuss des Sulfurets, berücksichtige, dass dieser sich beim Erwärmen nicht verflüchtigt, wie der des Schwefelammoniums. Vor dem Zusatz des Eisenchlorids muss die Rhodankaliumlösung durch Salzsäure schwach angesäuert werden und darauf eine Zeit lang stehen bleiben; unterlässt man dieses, so kann die Reaction ausbleiben, weil häufig Thiosulfat[2]) vorhanden ist, welches auf Eisenchlorid reducirend einwirkt. Durch den Zusatz der Salzsäure wird das unterschwefligsaure Salz zersetzt und auch der störende Einfluss von etwa vorhandenen Salzen flüchtiger Fettsäuren (z. B. Essigsäure), welche, wenn das Destillat aus Organtheilen dargestellt wurde, wohl stets spurenweise vorhanden sein dürften, beseitigt[3]). Die Probe ist ebenfalls sehr charakteristisch und noch empfindlicher, als die auf der Ueberführung der Blausäure in Berlinerblau beruhende Probe; sie hat das Gute, dass man dabei die blausäurehaltige Flüssigkeit concentriren kann. Jedoch hat die Berlinerblauprobe vor der Rhodanprobe den grossen Vorzug, dass man bei ihr die Blausäure in Form einer sehr

[1]) Eine Thatsache, auf deren Bedeutung für gerichtlich-chemische Untersuchungen meines Wissens zuerst Almén hingewiesen hat.

[2]) Durch die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf das Polysulfuret entstehend.

[3]) Ich habe mehrfach beobachtet, dass in der mit Schwefelammonium eingedunsteten blausäurehaltigen Flüssigkeit auf Zusatz von wenig Eisenchlorid Anfangs eine violette, bald wieder verschwindende Färbung eintrat. Dieses ist die Unterschwefligsäurereaction. Auf Zusatz von mehr Eisenchlorid entstand dann die Rhodanreaction. Man sei deshalb nicht zu sparsam mit dem Eisenchlorid. Auch warne ich vor der Anwendung eines zu alten Schwefelammoniums, weil dieses oft beträchtliche Mengen von Thiosulfat enthält. Am zweckmässigsten scheint es mir, das gelbe Schwefelammonium vor dem Versuche durch Auflösen von wenig Schwefel in farblosem Schwefelammonium darzustellen.

beständigen Verbindung erhält, die man dem Gerichte als *Corpus delicti* übergeben kann, und aus welcher sich mit Leichtigkeit Blausäure regeneriren lässt[1]), was bei der Rhodanprobe nicht der Fall ist.

Alle übrigen Erkennungsmittel der Blausäure stehen den genannten nach oder haben nichts vor diesen voraus.

Lassaigne empfiehlt, dem Destillate (natürlich einem Theile) zuerst einige Tropfen Kalilauge, gleich darauf einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer und dann Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction zuzusetzen. Kam Blausäure in dem Destillate vor, so bleibt jetzt weisses Kupfercyanür ungelöst; im Gegentheil löst sich der Niederschlag vollständig in Salzsäure, weil er dann nur aus Kupferhydroxyd besteht. Jodwasserstoffsäure giebt eine ähnliche Reaction, ist aber leicht durch Stärkelösung oder Schwefelkohlenstoff und einen Tropfen rother Salpetersäure davon zu unterscheiden.

Weil in dem Destillate Salzsäure enthalten sein kann, so lässt sich salpetersaures Silber nicht ohne Weiteres benutzen, um Blausäure in demselben nachzuweisen. Wenn man aber das Destillat aus einer kleinen Retorte über gepulverten Borax oder gefälltes kohlensaures Calcium rectificirt, so erhält man eine von Salzsäure freie Flüssigkeit, in welcher salpetersaures Silber, durch Erzeugung eines weissen, käsigen, am Lichte nicht dunkel werdenden Niederschlages, das Vorhandensein von Blausäure darthut. Die Salzsäure, nicht aber die Blausäure, wird nämlich bei der Rectification von dem Borax oder kohlensaurem Calcium gebunden.

Soll die Blausäure quantitativ bestimmt werden, so kann man das in einem spitz zugehenden Probirglase gesammelte Cyansilber sich absetzen lassen, durch Aufgiessen von Wasser auswaschen, dann in ein gewogenes Porzellanschälchen spülen, in diesem bei 100° C. gut austrocknen und wägen.

Hat man nur auf Blausäure zu untersuchen, nicht auch auf Phosphor Rücksicht zu nehmen, so kann man die zu untersuchende Masse, mit Wasser bis zur Verflüssigung verdünnt und bis zur eben bemerkbaren sauren Reaction angesäuert, wenn sie nicht dünn genug für die Destillation sein und nicht schon sauer reagiren sollte, in eine tubulirte Retorte geben, eine kleine, mit Wasser ausgeschwenkte Vorlage vorlegen und einige Gramm abdestilliren. Die Destillation geschieht dann zweckmässig aus dem Wasserbade oder Dampfbade oder mittelst durchgeleiteten Wasserdampfes (siehe oben). Der oben für den Mitscherlich'schen Versuch empfohlene Kühlapparat (Fig. 1) ist für den Zweck noch empfehlenswerther. Man verbindet dann die Retorte mittelst einer passend gebogenen kurzen Glasröhre und durchbohrter

[1]) Durch Kochen des in Wasser suspendirten Berlinerblaues mit Kalilauge resultirt unter Abscheidung von Eisenhydroxyd eine Lösung von Ferrocyankalium, durch Kochen mit gefälltem Quecksilberoxyd (ebenfalls unter Abscheidung von Eisenhydroxyd) eine Lösung von Quecksilbercyanid, woraus sich dann Blausäure entwickeln lässt.

Körke mit der Röhre *dd* des Liebig'schen Kühlers, welcher, wie bei Destillationen üblich, schräg nach abwärts gerichtet wird [1]).

Unter Umständen kann es zweckmässig sein, von der Untersuchung auf Phosphor die Untersuchung auf Blausäure zu trennen, nämlich zuerst die Destillation aus dem Wasserbade, behufs der Prüfung des Destillates auf Blausäure, und dann die Destillation in dem Mitscherlich'schen Apparate auszuführen.

Nach den im Vorigen beschriebenen Methoden erhält man in dem Destillate nicht nur die Blausäure, welche in freiem Zustande in den Objecten enthalten ist, sondern auch die in Form von Cyankalium oder Cyannatrium darin vorhandene. Ist die Blausäure in Form von Quecksilbercyanid vorhanden, welches Salz mindestens wegen seines Gehaltes an Quecksilber zu den giftigen gezählt werden muss, so resultirt ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat. Schon bei ganz gelindem Erwärmen einer wässerigen, mit Weinsäure versetzten Auflösung von Quecksilbercyanid wird bald eine durch Guajakkupferpapier nachweisbare Menge von Blausäure in Freiheit gesetzt, und in dem Destillate einer weinsauren Lösung des Salzes lässt sich die Gegenwart von Blausäure auch mittelst der Rhodanreaction, ja sogar durch Ueberführung in Berlinerblau nachweisen, wovon ich mich wiederholt überzeugt habe. Weit grössere Mengen von Blausäure treten in dem Destillate auf, wenn die Objecte zugleich Chlornatrium enthalten, wie dies bei Speisen und Mageninhalt meistens der Fall sein wird. Die Gegenwart von Kochsalz befördert nämlich ganz wesentlich die Zersetzung des Cyanquecksilbers durch die Säure, worauf Plugge zuerst aufmerksam gemacht hat. Wendet man, bei im Uebrigen gleichen Versuchsbedingungen, statt der Weinsäure Oxalsäure an und nimmt die Destillation unter lebhaftem Sieden vor, so geht nach Plugge, dessen Angaben ich auch in dieser Beziehung zutreffend gefunden habe, die Zersetzung noch weiter. Da nun der Zusatz einer kleinen Menge von reinem Kochsalz in keiner Hinsicht schädlich wirken kann, und auch der Substitution von Oxalsäure an Stelle der Weinsäure wesentliche Bedenken nicht entgegenstehen, so empfehle ich, im Falle des Verdachtes einer Vergiftung mit Cyanquecksilber, die Objecte nach Hinzufügen von etwas Chlornatrium mit Oxalsäure anzusäuern und die Destillation über freiem Feuer oder aus dem Paraffinbade vorzunehmen [2]). Aus den zu technischen Zwecken dienenden wirklichen

[1]) Es ist von mehreren Seiten behauptet worden, dass die Blausäure nicht immer leicht mit den Wasserdämpfen überginge. So sollen z. B. die Muskeln die Verbindung mit einer gewissen Hartnäckigkeit zurückhalten. Unter Umständen setze man demnach die Destillation lange genug fort, namentlich wenn auch die quantitative Bestimmung der Säure gefordert wird. Bischoff glaubt auf Grund seiner Erfahrungen der Untersuchung der Muskeln bei Blausäurevergiftungen nur eine geringe Bedeutung beilegen zu sollen.

[2]) In einer Retorte zweckmässig, deren schräg aufwärts gerichteter Hals unter einem stumpfen Winkel mit dem Liebig'schen Kühler durch ein knieförmig gebogenes Glasrohr in Verbindung gesetzt ist.

Doppelcyaniden, dem Kaliumgoldcyanid und Kaliumsilbercyanid, wird mindestens derjenige Theil der Blausäure, welcher in diesen Verbindungen an Kalium gebunden ist, bei der Destillation der sauren Flüssigkeit leicht und völlig freigemacht.

Bei einer Vergiftung mit ätherischem Bittermandelöl[1]) oder bitteren Mandeln geht neben der Blausäure auch das Bittermandelöl über, namentlich wenn die Destillation unter lebhaftem Sieden erfolgt. Das Destillat erscheint dann milchig trübe oder enthält das ätherische Oel — bei grösserem Gehalte an diesem — in Form von Tröpfchen. Schüttelt man das Destillat mit Aether, so geht das Oel in denselben über (NB. auch Blausäure!) und bleibt beim Verdunsten der Aetherlösung in einem Uhrschälchen oder Porzellanschälchen als öliger Tropfen zurück. Zur Bestätigung, dass der Verdampfungsrückstand wirklich Bittermandelöl ist, kann man einen Theil desselben (event. die ganze Menge) in einem Kölbchen von angemessener Grösse, am sogen. Rückflusskühler (ein langes, mittelst eines Korkes aufgesetztes Glasrohr erfüllt den Zweck), mit einer durch Schwefelsäure stark sauer gemachten, gesättigten wässerigen Lösung von rothem, chromsaurem Kalium gelinde erwärmen, wodurch das Bittermandelöl in Benzoësäure umgewandelt wird. Diese lässt sich entweder von dem Oxydationsgemisch mit den Wasserdämpfen abdestilliren oder ihm durch Schütteln mit Aether entziehen. Die beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Säure wird durch Sublimation zwischen zwei Uhrschälchen gereinigt. Schmelzpunkt der reinen Verbindung: 120° C.[2]).

Nachweis der Blausäure und giftiger Cyanmetalle bei Gegenwart von Ferrocyaniden oder Ferricyaniden. Es ist der Fall denkbar, dass die zu destillirende Masse gelbes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium, Kaliumeisencyanür), ein Salz, welches nicht giftig wirkt, enthielte. In diesem Falle würde ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat resultiren, aber der Schluss, dass eine Vergiftung mit Blausäure, Cyankalium oder ähnlichen giftigen Cyaniden

---

[1]) Nitrobenzol, welches wegen seines dem Bittermandelöl ähnlichen Geruches an Stelle desselben vielfach angewandt wird und deshalb auch mit ihm verwechselt werden könnte — es wird bekanntlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol dargestellt und führt im Handel den Namen Mirbanöl — unterscheidet sich dadurch vom Bittermandelöl, dass es, in alkoholischer Lösung mit etwas Zink und verdünnnter Schwefelsäure zusammengebracht, zu Anilin reducirt wird. Diese Base, welche sich der mit Kali übersättigten Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entziehen lässt, färbt eine wässerige Lösung von Chlorkalk violett (siehe unten). Das Nitrobenzol geht bei der Destillation mit den Wasserdämpfen, wie das Bittermandelöl, über uud lässt sich dem Destillate durch Aether entnehmen. Es mag zum Ueberfluss noch gesagt sein, dass, im Falle die zu untersuchenden Objecte nur Nitrobenzol enthalten, der wässerige Theil des aus ihnen dargestellten Destillates Blausäure nicht enthält. Auch wird durch Schütteln mit einer gesättigten Lösung von saurem Natriumsulfit Nitrobenzol nicht verändert, Bittermandelöl dagegen in eine sich krystallinisch abscheidende Verbindung übergeführt, welche sich auf Zusatz von Wasser wieder löst.

[2]) Eine solche hat vor längerer Zeit hier stattgefunden und wurde vom Apotheker Dr. Grote constatirt. — Ich will bemerken, dass das reine, von Blausäure freie Benzaldehyd nicht giftig wirkt.

stattgefunden habe, falsch sein[1]). Da man sich nun vor der Destillation sehr leicht vergewissern kann, dass Blutlaugensalz nicht vorhanden ist, so ist es immer rathsam, dies zu thun. Man giebt eine Probe der zu untersuchenden Masse, wenn nöthig, mit Wasser angerührt, auf ein Filter, macht das Filtrat mit Salzsäure bemerkbar sauer und setzt einen Tropfen Eisenchloridlösung zu. Entsteht kein Niederschlag von Berlinerblau, so ist die Abwesenheit von Blutlaugensalz dargethan. In den meisten Fällen wird übrigens schon durch die Gegenwart von eisenhaltigen Substanzen in den Objecten ein Theil jenes Salzes in Berlinerblau übergeführt und sich dadurch verrathen (Dragendorff[2]).

Nun ist auch noch der Fall denkbar, und er hat sich thatsächlich ereignet[3]), dass der fragliche Vorversuch die Gegenwart von Blutlaugensalz erwiesen hätte, dass aber neben diesem zugleich Blausäure oder Cyankalium vorkäme[4]); wie soll man operiren, um dies zu ermitteln?

---

[1]) Dass unter Umständen auch Ferrocyankalium giftig wirken könne, dürfte keinem Zweifel unterliegen. Volz hat über eine Vergiftung durch das mit Königswasser genossene Salz berichtet, und Sonnenschein erzählte einen Fall, wo der Tod eines Menschen in Folge des gleichzeitigen Genusses von gelbem Blutlaugensalz und Weinstein unter allen Erscheinungen einer Blausäurevergiftung erfolgte.

Wenn das gelbe Blutlaugensalz, obgleich man wohl annehmen kann, dass es im Magen einer gewissen Zersetzung unterliegt, trotzdem unter gewöhnlichen Bedingungen nicht toxisch wirkt, so erklärt man dieses dadurch, dass die Menge der bei jener entstehenden Blausäure eine zu geringe ist, sowie durch die Annahme, dass dieser die „cumulative" Wirkung, z. B. des Digitalins, Strychnins, nicht zukomme. Dafür, dass innerhalb des Organismus eine solche Zersetzung stattfinden wird, spricht der Nachweis, dass diese ausserhalb desselben schon unter der Einwirkung von Eiweisskörpern [Caseïn, Pepton (Marke Witte)] bei Blutwärme zu Stande kommt.

[2]) Ebenso leicht liesse sich die Gegenwart von rothem Blutlaugensalz (Ferridcyankalium, Kaliumeisencyanid) und entsprechenden Salzen darthun. In diesem Falle würde auf Zusatz einer Eisenoxydulsalzlösung zu der angesäuerten Probe ein blauer Niederschlag von Turnbull's Blau entstehen.

[3]) Einen solchen haben Ludwig u. Mauthner in Nr. 44 der Wiener Medicinischen Blätter vom Jahre 1880 erörtert. Zu der Vergiftung hatte ein Cyankalium gedient, welches sehr beträchtliche Mengen von Ferrocyankalium enthielt. Derartige Sorten von Cyankalium dürften allerdings wohl nur selten im Handel vorkommen.

[4]) Dragendorff hat, was alle Beachtung verdient, auf die Möglichkeit der Entstehung von gelbem Blutlaugensalz aus Cyankalium oder Blausäure in den Untersuchungsobjecten aufmerksam gemacht. Wenn diese nämlich deutlich alkalisch reagiren, so kann sich in ihnen jenes Salz bilden, ebenso, wenn in dem eingeführten und nach der Liebig'schen Methode dargestellten Cyankalium Theilchen von metallischem Eisen enthalten sind. Eisenhydroxydul (auch Eisensulfür) giebt bekanntlich mit Cyankalium Ferrocyankalium, und metallisches Eisen erzeugt in einer Lösung von Cyankalium ebenfalls Ferrocyankalium. Nicht immer dürfte jedoch der Chemiker im Stande sein, zu entscheiden, ob das nachgewiesene Blutlaugensalz präexistirte oder in Folge solcher Processe aus Blausäure resp. Cyankalium erst in den Objecten entstand. Sollte sich in dem Falle, über welchen Ludwig und Mauthner berichteten, das Ferrocyankalium nicht erst in der Cyankaliumlösung, in Folge der Einwirkung von beigemengtem Eisen, gebildet haben können?

Es wurde früher behauptet, dass eine Blutlaugensalz enthaltende Masse, wenn man sie durch eine schwache Säure nur sehr wenig sauer mache, bei der Destillation aus dem Wasserbade keine Blausäure gebe, sobald die Temperatur nicht über 40 bis 50° C. gesteigert werde. Nach Versuchen, die J. Otto anstellen liess, resultirt aber auch unter diesen Umständen ein blausäurehaltiges Destillat, wenn auch nicht gleich zu Anfang der Destillation. Man kann es daher nicht für einen sicheren Beweis des Vorhandenseins von Blausäure und Cyankalium neben Blutlaugensalz gelten lassen, wenn nach der Destillation in angegebener Weise sich Blausäure im Destillate befindet. Weitere, von Almén, Eckmann und auf meine Veranlassung angestellte Versuche haben den bestimmten Beweis geliefert, dass selbst neutrale Lösungen von Ferrocyankalium schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man durch dieselben anhaltend einen Luftstrom leitet, durch die Guajakkupferreaction unverkennbare Spuren von Blausäure ausgeben[1]). Reichlich und schnell findet die Abgabe von Blausäure bei Gegenwart einer freien Säure oder von saurem weinsaurem Kalium und, wenn man auf 40 bis 50° C. erwärmt, statt.

Macht man die zu destillirende Masse schwach sauer, neutralisirt die Säure dann wieder mit reinem, gefälltem kohlensaurem Calcium, giebt von diesem noch einen Ueberschuss hinzu und destillirt, bei etwa 50° C. (Thermometer in der Retorte), oder leitet bei gewöhnlicher Temperatur einen Luftstrom hindurch[2]), so enthält das Destillat nur dann deutlich nachweisbare Mengen von Blausäure, wenn Blausäure oder Cyankalium neben Blutlaugensalz vorhanden ist. Die beim Ansäuern aus dem Blutlaugensalz frei gemachte Ferrocyanwasserstoffsäure wird nämlich durch das kohlensaure Calcium neutralisirt, gebunden, nicht aber die freie oder die aus dem Cyankalium frei gemachte Blausäure[3]). Spuren von Blausäure gehen allerdings auch unter diesen Umständen, bei Abwesenheit von Blausäure oder Cyankalium, aus dem Ferrocyansäuresalz in das Destillat über, und sie

[1]) 0,5 g reines Ferrocyankalium wurde in 30 g Wasser gelöst, die Lösung in eine Retorte gegeben und ein Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur hindurchgeleitet. Es zeigte sich, dass das Guajakkupferpapier, welches sich in der mit der Retorte verbundenen Vorlage befand, nach einiger Zeit deutlich gebläut wurde. In dem Wasser der Vorlage, welches vor dem Beginne des Versuches mit einem Tropfen Kalilauge versetzt war, konnte jedoch, nachdem der Versuch vier Stunden gewährt hatte, weder mittelst der Rhodanreaction, noch mittelst der Berlinerblaureaction Blausäure unzweifelhaft nachgewiesen werden. Die Lösung von Ferrocyankalium wurde nun mit Weinsäure schwach angesäuert und abermals Luft hindurchgesogen. Das Guajakpapier bläute sich schon nach wenigen Minuten, und nach sechsstündigem Durchleiten des Luftstromes waren in der Flüssigkeit der Vorlage deutliche Spuren von Blausäure sogar mit Hülfe der Berlinerblaureaction nachweisbar.

[2]) Am einfachsten saugt man diesen mittelst der Bunsen'schen oder der Geissler'schen Wasserpumpe hindurch. In die Vorlage gebe man ganz schwache reine Natronlauge.

[3]) Bei der Destillation über freiem Feuer kam etwas Blausäure in das Destillat.

berechtigen deshalb keineswegs zur Annahme einer Blausäurevergiftung [1]). Kohlensaures Natrium anstatt des kohlensauren Calciums zu nehmen, ist unzulässig, da dies auch die Blausäure so bindet, dass im Anfange der Destillation nichts davon übergeht. Später wird das Destillat allerdings etwas blausäurehaltig in Folge der Zersetzung von entstandenem Cyannatrium (J. Otto).

Eine ganz ausgezeichnete Methode des Nachweises von Blausäure oder Cyankalium neben Blutlaugensalz hat Jaquemin angegeben. Sie gründet sich darauf, dass freie Blausäure von zweifach kohlensaurem Natrium nicht gebunden wird, und dass dieses Salz, weil es sich bekanntlich bereits bei geringer Temperaturerhöhung in einfaches Carbonat und freie Kohlensäure zersetzt, aus einer Lösung von Cyankalium (und ähnlichen, leicht zersetzbaren Cyaniden) schon bei gelindem Erwärmen Blausäure frei macht, hingegen auf eine Lösung von Ferrocyankalium unter diesen Umständen, bei 60^0 nicht übersteigenden Temperaturen [2]), ohne alle Wirkung ist.

Man giebt zu der Masse, worin man Blutlaugensalz nachgewiesen hat, eine concentrirte Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium in reichlicher Menge und destillirt auf oben angegebene Weise aus dem Wasserbade. Giebt das Destillat, welches man, wenn recht vorsichtig operirt werden soll, in einer mit Wasser oder mit ganz verdünnter Natronlauge benetzten Vorlage sammelt, die bekannten Reactionen auf Blausäure, so ist dadurch bewiesen, dass diese in freiem Zustande oder in Form von Cyankalium und ähnlichen giftigen Verbindungen in den Objecten enthalten war. Die Methode lässt nach meinen Erfahrungen hinsichtlich der Schärfe, mit welcher sie den Nachweis der Blausäure oder giftiger Cyanide bei Gegenwart von Blutlaugensalz gestattet, nichts zu wünschen übrig; der Vorwurf könnte ihr allenfalls gemacht werden, dass dabei den Objecten verhältnissmässig grosse Mengen von Natriumbicarbonat zugesetzt werden müssen, um sicher alle Blausäure der giftigen Cyanide in das Destillat überzutreiben. Ich empfehle deshalb, die Blutlaugensalz enthaltende Masse nur mit einer mässigen Menge von neutralem Natriumcarbonat zu versetzen und sodann die Destillation unter Durchleiten eines ruhigen Stromes von zweckmässig durch Waschen mit Wasser gereinigter Kohlensäure vorzunehmen. Der Erfolg ist, wovon ich mich mehrfach überzeugt habe, begreiflich dem völlig gleich, welcher sich bei ausschliesslicher Anwendung grösserer

---

[1]) Diese Behauptungen haben neuerdings durch Hilger und Tamba ihre Bestätigung gefunden. Diese ermittelten auch, dass geringe Mengen von Blausäure durch das frisch gefällte Calciumcarbonat gebunden werden, was den Werth der J. Otto'schen Methode weiter herabdrückt. (Mittheilungen aus dem pharmac. Inst. zu Erlangen, herausgegeben von A. Hilger, Heft 2. München 1889.)

[2]) Ueber dieser Temperatur werden auch die nicht giftigen Doppelcyanide zu einem minimalen Betrage unter Bildung von Blausäure zerlegt, nach den neueren Ermittelungen von Hilger und Tamba.

Mengen des Bicarbonates ergiebt [1]). Diese Modification dürfte auch deshalb der ursprünglichen Jaquemin'schen Methode vorzuziehen sein, weil nach Hilger und Tamba Blausäure in verdünnter Lösung durch Natriumbicarbonat theilweise gebunden werden kann, leichter als durch das gewöhnliche Carbonat.

Dieser Methode gegenüber hat die folgende, ursprünglich von v. Pöllnitz aufgefundene und später von Dragendorff verbesserte nur noch historisches Interesse.

Man giebt zu der Blutlaugensalz enthaltenden Masse, nachdem man sie vorher, wenn sie nicht sauer reagiren sollte, durch Schwefelsäure ganz schwach, aber deutlich sauer gemacht hat, so viel einer Lösung von neutralem Eisenchlorid, als erforderlich ist, um aus dem Blutlaugensalze Berlinerblau zu fällen, filtrirt nach einiger Zeit, wenn sich der Niederschlag vollkommen abgeschieden hat, von diesem ab und destillirt das klare Filtrat aus dem Wasserbade nach Hinzufügung von soviel neutralem, weinsaurem Kalium, als erforderlich ist, um alle freie Schwefelsäure sicher an Kalium zu binden. Blutlaugensalz giebt auf diese Weise kein blausäurehaltiges Destillat, weil dieses als Berlinerblau abgeschieden wird; war gleichzeitig Blausäure oder Cyankalium vorhanden, so resultirt ein blausäurehaltiges Destillat. Begreiflich erschwert diese Methode die weitere Untersuchung der Objecte ungemein resp. macht sie unmöglich [2]).

---

[1]) Die Methode ist auch für den Nachweis von Blausäure oder Cyankalium in rothem Blutlaugensalz brauchbar. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, dass nach Barfoed dieses weniger beständige Salz nach längerem Stehen oder, wenn man die Destillation über eine halbe Stunde fortsetzt, ein Destillat giebt, in welchem sich mittelst der Berlinerblaureaction eine Spur von Blausäure nachweisen lässt.

[2]) Die Flüssigkeit, wie v. Pöllnitz ursprünglich empfahl, mit dem Berlinerblau der Destillation zu unterwerfen, ist unzulässig, weil, worauf Dragendorff zuerst hingewiesen hat, in Wasser suspendirtes Berlinerblau bei der Destillation mit Weinsäure bereits bei 40 bis 50° C. geringe Mengen von Blausäure abgiebt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird in reinem Wasser suspendirtes Berlinerblau durch einen Luftstrom unter Bildung von minimalen, mittelst des Guajakkupferpapiers deutlich nachweisbaren Mengen von Blausäure zerlegt.

Die oft aufgestellte Ansicht, dass sich Blausäure unter den normalen, bei der Fäulniss thierischer Stoffe entstehenden Zersetzungsproducten befände und sich bei gewissen krankhaften Processen im Körper bilde, ist, wie Dragendorff richtig bemerkt, noch nicht exact bewiesen. Dagegen hat Struve behauptet, dass im Leberblute kleine Mengen einer Rhodanverbindung enthalten seien. Es gelang ihm in einem unter vier Fällen, nach Destillation solchen Blutes mit Weinsäure, im Destillate Spuren von Rhodanwasserstoffsäure nachzuweisen. Struve hält den Speichel, welcher bekanntlich kleine Mengen von Rhodansalz enthält, für die Quelle dieser Verbindung. Mit dem Speichel soll sie in den Magen und von da im Wege der Aufsaugung in das Blut gelangen. Ich halte es nicht für unmöglich, dass die von Struve gefundene Rhodanwasserstoffsäure nicht im Blute präexistirte, sondern erst *post mortem* bei der Zersetzung von Albuminaten entstand. Dass im faulenden Blute von mit Blausäure Vergifteten (in Folge der Bildung von Schwefelwasserstoff) Rhodanverbindungen entstehen können, dürfte Niemand bezweifeln. Weil normales Blut ein Rhodanwasserstoffsäure enthaltendes Destillat liefern könne, so räth Struve, bei Untersuchungen von Blut auf Blausäure zwei Parallelversuche anzustellen, einmal das Destillat ohne Zusatz von Schwefelammonium einzudampfen und mit Eisenchlorid zu prüfen, das andere Mal nach Zusatz von Schwefelammonium das Eindampfen und die Prüfung vor-

Da aus einer Lösung von **Cyanquecksilber** selbst bei Siedhitze durch doppeltkohlensaures Natrium keine Spur von Blausäure in Freiheit gesetzt wird, so ist begreiflich die erörterte Jaquemin'sche Methode für den Nachweis der Blausäure jenes giftigen Cyanides neben Blutlaugensalz nicht brauchbar. Für diesen Fall eignet sich eine im Wesentlichen von Barfoed für den Nachweis von freier Blausäure und giftigen Cyaniden überhaupt, bei Gegenwart von Ferrocyankalium, empfohlene Methode, die darauf fusst, dass Aether einer wässerigen Lösung Blausäure und Qecksilbercyanid, nicht aber Ferrocyanwasserstoffsäure und Ferrocyankalium entzieht. Man schüttelt die Blutlaugensalz enthaltende Masse (event. nach gehöriger Vorbereitung, durch Verdünnen mit Wasser) oder auch nur den wässerigen Auszug derselben (S. 25), nach Zusatz von etwas Kochsalz und Weinsäure oder Oxalsäure (S. 30), mit Aether, dessen Mengen dem Tacte des

---

zunehmen. Bleibt im ersten Falle die Flüssigkeit farblos, färbt sie sich im zweiten Falle, so sei, wie Struve meint, im Blute kein Rhodan enthalten, anderen Falls enthielte das Blut diese Verbindung. Dieser Ansicht kann ich mich nicht anschliessen. Da die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff im Untersuchungsobjecte bei Blausäurevergiftungen Rhodanverbindungen liefern müssen, so spricht der Eintritt der Rhodanreaction in dem ohne Zusatz von Schwefelammonium eingedampften Destillate nicht nur für Rhodan aus dem Speichel, sondern auch für Blausäure. Uebrigens dürfte man bei der Destillation von Blut mit Weinsäure so minimale Mengen von Rhodanwasserstoffsäure erhalten, dass diese in den meisten Fällen bei gerichtlichen Untersuchungen wohl nicht in Betracht kommen werden. Ausserdem hat Kellner in meinem Laboratorium gefunden, dass dieselbe Methode, welche bei Untersuchungen auf Blausäure die Ferrocyanwasserstoffsäure auszuschliessen gestattet, auch die Rhodanwasserstoffsäure zu beseitigen vermag. Wenn man die saure Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Calcium neutralisirt, dann vorsichtig destillirt, so geht Rhodanwasserstoffsäure nicht in das Destillat über. Dragendorff hat (nach einer gütigen brieflichen Mittheilung an mich) auch im Destillate von Menschenblut Spuren von Rhodanwasserstoffsäure nachgewiesen. Kellner konnte aus ungefähr 300 g frischen menschlichen Blutes (von zwei Enthaupteten) kein Destillat erhalten, in welchem die Säure nachweisbar war, und ebenso wenig gelang ihm der Nachweis dieser Verbindung im Rinder- und Ziegenblute, wovon ansehnliche Quantitäten sowohl in vollkommen frischem Zustande, als auch im Stadium der Fäulniss untersucht wurden. Ich will hier beiläufig bemerken, dass in der im Handel vorkommenden, aus Gaswasser dargestellten Ammoniakflüssigkeit nicht selten geringe, aber deutlich nachweisbare Mengen von Rhodanammonium enthalten sind. Man hüte sich deshalb, durch die Ammoniakflüssigkeit oder das Schwefelammonium dem zu prüfenden Destillate Rhodan mitzutheilen.

Von Guldensteeden-Egeling ist nachgewiesen worden, dass von einer gewissen Art Tausendfüssler (*Fontaria gracilis*), wenn man das Thier angreift oder sonst wie reizt, aus bestimmten Hautdrüsen deutlich schon durch den Geruch erkennbare Mengen von Blausäure abgesondert werden. Näheres über diese für die in Vorstehendem beregte Frage nicht unwichtige Thatsache enthält die im XI. Bd. auf S. 468 bis 475 des Archivs für mikroskopische Anatomie befindliche Abhandlung von Max Weber: Ueber eine Cyanwasserstoff bereitende Drüse.

Endlich möge bei diesem Anlasse noch erwähnt werden, dass W. O. Senior das Vorkommen von Blausäure unter den Gährungsproducten des Leinsamenmehles beobachtet haben will.

Arbeitenden überlassen bleiben muss, kräftig und anhaltend in einem dickwandigen, am besten cylindrischen Gefässe durch und lässt dann ruhig stehen. Wenn das Gemisch sich in zwei Schichten, eine untere wässerige und obere ätherische, getrennt hat, hebt man letztere mit einer Kautschukpipette ab, wiederholt die Behandlung mit Aether einige Male, fügt zu den vereinigten klaren Aetherauszügen (ich will sie mit *A* bezeichnen), worin sich das in den Untersuchungsobjecten vorhandene Cyanquecksilber nebst der daraus in Freiheit gesetzten, allerdings nur unbedeutenden Menge Blausäure[1]), sowie begreiflich die etwa von vornherein in den Massen enthaltene freie Blausäure und auch die, welche aus sonst vorhandenen giftigen Cyanmetallen durch die Weinsäure oder Oxalsäure eliminirt wurde, befinden werden[2]), zur Bindung der Blausäure, eine alkoholische Lösung von Aetzkali bis zur deutlich alkalischen Reaction, destillirt im Wasserbade den Aether und Weingeist ab und unterwirft den in Wasser aufgenommenen Rückstand (er möge *R* heissen), nach Zusatz von Kochsalz und Weinsäure oder Oxalsäure[3]), einer abermaligen Destillation über freiem Feuer oder aus dem Paraffinbade. Enthält das Destillat Blausäure, so ist dadurch der Beweis für deren Präexistenz oder für das Vorhandensein giftiger, durch Säuren zersetzbarer Cyanide, event. auch von Quecksilbercyanid, in den Untersuchungsobjecten erbracht. Schüttelt man den ätherischen Auszug *A* mit kalihaltigem Wasser, so nimmt dieses die in jenem etwa vorhandene freie Blausäure als Cyankalium auf, welches dann auf bekannte Weise nachgewiesen werden kann, und leitet man Schwefelwasserstoffgas in die saure Lösung, die bei Aufnahme des Rückstandes *R* in schwefelsäurehaltigem Wasser u. s. w. resultirt, so wird das etwa darin enthaltene Quecksilbercyanid unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber zersetzt, und es entsteht eine wässerige Lösung von Blausäure, die, falls sie nicht unmittelbar zum Nachweise der Blausäure geeignet sein sollte, durch nochmalige Destillation, am zweckmässigsten über kohlensaurem Calcium (S. 29), eine dazu taugliche Flüssigkeit geben wird. Noch einfacher könnte man die wässerige Lösung von *R* mit Schwefelammonium fällen, wobei sich unter Abscheidung von Schwefelquecksilber eine Lösung von Rhodanammonium ergeben würde.

Sehr beachtenswerth erscheint mir der Vorschlag von Autenrieth, die auf etwa in Form von Cyanquecksilber vorhandene Blausäure zu prüfende und gelbes Blutlaugensalz enthaltende Masse nach Zusatz

---

[1]) Säuerte man mit verdünnter Schwefelsäure an, so wird begreiflich die Menge dieser Blausäure eine grössere sein.

[2]) Man berücksichtige, dass eventuell auch andere giftige Stoffe, z. B. Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin, sowie Fett und harzige Stoffe in den Aether eingehen können (siehe unter Ausmittelung der Alkaloide).

[3]) Sollte sich bei dem Uebersättigen etwas abscheiden, z. B. Fett oder Fettsäuren, so entferne man dieses vor der Destillation.

einer angemessenen Menge von Schwefelwasserstoffwasser im Kohlensäurestrome mit Natriumcarbonat der Destillation zu unterwerfen. Durch den Schwefelwasserstoff wird begreiflich sofort quantitativ die Blausäure aus dem Quecksilbersalze frei gemacht und destillirt dann, natürlich neben der erst durch die Kohlensäure aus den etwa sonst noch vorhandenen giftigen Cyaniden ausgetrieben werdenden Blausäure, leicht über [1]).

Für den kaum denkbaren Fall, dass, wenn Blutlaugensalz in der zu untersuchenden Masse vorhanden wäre, man auf Blausäure und Cyankalium und dann auch noch auf Phosphor zu untersuchen hätte, erscheint nach Vorigem der folgende Weg als der beste. Man säuert schwach an, setzt dann hinreichend kohlensaures Calcium hinzu und destillirt aus dem Wasserbade, bei 40 bis 50° C., eine kleine Menge ab. In diesem Destillate ist die Blausäure zu suchen. Der Rückstand von der Destillation wird wieder angesäuert und nun nach dem Verfahren von Mitscherlich destillirt.

Nach der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure finden sich Körnchen von Fliegenstein, auch wohl noch von weissem Arsenik, welche etwa in den untersuchten Massen vorhanden waren, unverändert. Sie liegen am Boden des Kolbens oder der Retorte und werden gesammelt (S. 10).

Alkohol, Chloroform und Carbolsäure.

Alkohol. Eine grosse Zahl pflanzlicher Gifte (Alkaloide u. a. m.) lässt sich den Drogen, in denen sie enthalten sind, durch Alkohol entziehen, man hat nur nöthig, diese mit Branntwein „anzusetzen“. So begreift es sich, dass der Weingeist ein bequemes Mittel zur Beibringung von Alkaloiden darstellt und sich häufig bei Untersuchungen auf solche Gifte neben diesen findet. Den Alkohol im Körper nachzuweisen, im Falle des Todes durch übermässigen Genuss geistiger Getränke, oder des Todes im trunkenen Zustande, wird fast immer mehr interessant als wichtig sein. Die Nachweisung muss stets gelingen, wenn die Untersuchung bald nach dem Tode ausgeführt werden kann, und wenn die zu untersuchenden Massen oder Substanzen (Mageninhalt, Lungen u. s. w.) in gut verschlossene Gefässe gegeben wurden. Gefässe, deren Mündung so weit ist, dass sie sich nicht verstöpseln lassen, müssen mit nasser Thierblase oder Pergamentpapier überbunden werden.

[1]) Vergl. Arch. d. Pharm. 1893, 231. Bd., S. 107. Taylor destillirt, um die etwa an Quecksilber gebundene Blausäure aus der gelbes Blutlaugensalz enthaltenden Masse zu erhalten, nach Zusatz von Bicarbonat, mit etwas Zinkmetall, eine Methode, die mir ebenfalls beachtenswerth erscheint, auch wenn ihr der Vorwurf gemacht werden kann, dass dadurch die Massen mit Zink verunreinigt werden. (Pharmac. Centralhalle 1885, S. 107.)

Der Geruch der zu untersuchenden Masse ist zunächst zu berücksichtigen und die Reaction zu ermitteln. Der Mageninhalt der in Trunkenheit Verstorbenen reagirt meistens stark sauer von Essigsäure und riecht sauer [1]).

Die Abscheidung des Alkohols geschieht durch Destillation, nachdem die saure Reaction der Masse vorsichtig durch kohlensaures Natrium abgestumpft worden ist. Man lasse die Masse eher noch ein wenig sauer, als dass man sie alkalisch mache. Die Destillation wird im Wasserbade (oder einem Chlorcalium- oder Paraffinbade, S. 17) aus einer tubulirten Retorte oder einem Kolben bewerkstelligt, unter Anwendung eines Kühlapparats mit gläserner Röhre. Sollte es nicht möglich sein, die Masse, ohne weiteres oder zerkleinert, in die Retorte oder den Kolben zu bringen, so rührt man dieselbe mit Wasser an, presst das Flüssige ab und verwendet dies zur Destillation. Wie viel abzudestilliren ist, muss dem Tacte des Arbeitenden überlassen bleiben; $^1/_8$ bis $^1/_6$ der Masse wird stets genug sein.

Das erhaltene Destillat wird über wasserentziehende Substanzen rectificirt, aus dem Wasserbade. Man giebt das Destillat in eine kleine tubulirte Retorte, einen kleinen Kolben oder eine Kochflasche, schüttet reichlich trocknes kohlensaures Kalium oder Chlorcalcium hinzu und destillirt nach einiger Zeit. Dass auch hierbei ein Kühlapparat angewandt wird, versteht sich wohl von selbst, ebenso, dass dieser Kühlapparat ein passend kleinerer sein muss. In Ermangelung eines solchen benutzt man eine mehrere Fuss lange, einige Linien weite, dünnwandige Glasröhre, die mit Papier umwickelt ist, das fortwährend durch auffliessendes Wasser benetzt wird. Die Röhre ist unten abwärts gebogen, so dass sie in die Vorlageflasche hineintritt, und ist begreiflich nach dieser hingeneigt. Wie viel abzudestilliren ist, muss wiederum dem Tacte des Arbeitenden überlassen bleiben.

In dem Destillate wird sich nun der Alkohol fast immer schon durch den Geruch erkennen lassen. Durch Wägung in einem Fläschchen bestimmt man das specifische Gewicht, woraus sich der Betrag des Alkoholgehalts ergiebt.

Das Destillat, in einem Platinlöffel erhitzt, entzündet sich, wenn auch nur wenig Alkohol darin vorhanden ist.

Giebt man zu dem alkoholhaltigen Destillate etwas Schwefelsäure nebst ein wenig Kaliumdichromat und erhitzt, so erfolgt Desoxydation der Chromsäure zu Chromoxyd; die gelbe Farbe der Flüssigkeit geht in eine grüne oder grünliche über, und es zeigt sich zugleich der Geruch nach Aldehyd.

Wird das Erhitzen des Destillats mit Schwefelsäure und chrom-

---

[1]) Kuyper hat nachgewiesen, dass auch in dem Gehirn der in Folge des Genusses von alkoholischen Getränken oder im Zustande der Trunkenheit gestorbenen Personen Alkohol enthalten ist.

saurem Kalium in einer kleinen Retorte vorgenommen, so sammelt sich in der angefügten kleinen, gut gekühlten Vorlage eine aldehydhaltige Flüssigkeit, die, mit Natronlauge erwärmt, sich gelb oder bräunlich färbt und dabei den charakteristischen Zimmetgeruch des so genannten Aldehydharzes annimmt.

Vermischt man das alkoholische Destillat mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, und fügt man dann ein wenig Essigsäure-Salz hinzu, so tritt beim Erhitzen der charakteristische Essigäthergeruch auf.

Digerirt man nach Carstanjen das weingeistige Destillat in einem Kölbchen mit Platinschwarz bei 40° C., so wird der Weingeist in Essigsäure umgewandelt. Giesst man dann die Flüssigkeit von dem Platin ab, neutralisirt sie mit kohlensaurem Natrium und dunstet sie ein, so bleibt essigsaures Salz zurück, welches beim Erhitzen mit arseniger Säure den bekannten Kakodylgeruch (siehe unter Nachweis der arsenigen Säure) entwickelt.

Giebt man zu der auf Alkohol zu prüfenden Flüssigkeit einige Körnchen Jod und so viel concentrirte Kalilauge, als zur Herstellung einer farblosen Lösung erforderlich ist (nicht mehr), so bildet sich bei gelindem Erwärmen ein citrongelber Niederschlag von Jodoform, welcher unter dem Mikroskope betrachtet aus sechsseitigen Täfelchen, zuweilen auch aus sechsstrahligen Sternen besteht; bei geringem Gehalt der Flüssigkeit an Weingeist entsteht der Niederschlag erst nach mehrstündigem Stehen (Lieben). Die Reaction ist äusserst empfindlich [1]), aber nicht charakteristisch, da eine Menge anderer flüchtiger Körper, z. B. Aceton, Aldehyd, dieselbe geben.

Weniger empfindlich, aber charakteristischer ist endlich die folgende, von Berthelot empfohlene Probe, die auf der Ueberführung des Alkohols in den charakteristisch riechenden Benzoësäureäthyläther beruht. Man versetzt zu dem Ende eine Probe des fraglichen Destillates mit wenigen Tropfen Benzoylchlorid, schüttelt stark um und fügt nach einigen Minuten concentrirte Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, abermals stark schüttelnd. Kam in dem Destillate Alkohol vor, so tritt nun bald der charakteristische Geruch des Benzoësäureäthers auf, der unter diesen Umständen durch die Lauge nicht zersetzt wird, während das stark riechende überschüssige Chlorbenzoyl in Chlorkalium und benzoësaures Salz sich verwandelt.

Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass durch die vorstehenden Reactionen der Alkohol auch in einem bei der Untersuchung auf Blausäure und Phosphor resultirenden alkoholhaltigen Destillate nachgewiesen wird, wenn die Nachweisung nöthig sein sollte (S. 19).

Morin theilt einen Fall mit, wo sich bei der Section eines Mannes, der sich im Zustande der Trunkenheit ertränkt hatte, ein starker

[1]) Sie lässt nach Lieben noch 1 Thl. Alkohol in 2000 Thln. Wasser erkennen.

Aethergeruch zeigte. Der Mageninhalt wurde destillirt, nach Neutralisation mit zweifach kohlensaurem Natrium; es resultirte ein leicht opalisirendes Destillat von sehr bemerkbarem Aethergeruche. Das Destillat, in einer Flasche mit kohlensaurem Kalium versetzt, bis sich nichts mehr von diesem löste, gab beim ruhigen Hinstellen eine dünne Flüssigkeitsschicht von Aethergeruch, welche brennbar war. Morin meint, dass sich der Alkohol unter Umständen im Magen in Aether verwandle [1]).

Chloroform. Die Abscheidung des Chloroforms wird wie die des Alkohols bewerkstelligt. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Chloroform wird sich dasselbe schon durch seinen süsslichen Geruch verrathen und geht in Form von Oeltropfen mit den Wasserdämpfen über; lässt man das Destillat in einem unten zu einer Capillare spitz zulaufenden Röhrchen stehen, so sammelt sich das Chloroform in der Spitze des Röhrchens an. Die darüber stehende Flüssigkeit lässt sich mit Hülfe einer Saugpipette entfernen, das Chloroform in Weingeist lösen und, wie unten gezeigt werden wird, weiter prüfen. Sind nur geringe Mengen von Chloroform vorhanden, so lösen sich diese in dem gleichzeitig übergehenden Wasser auf. Das Destillat besitzt natürlich den charakteristischen Chloroformgeruch und einen eigenthümlichen süsslichen Geschmack.

Die kleinsten Mengen von Chloroform lassen sich auf folgende Weise erkennen. Man bringt die auf Chloroform zu prüfende Flüssigkeit in einen kleinen Kolben oder eine Kochflasche und befestigt in deren Mündung mittelst eines durchbohrten Korks eine rechtwinklig gebogene, verhältnissmässig weite Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase. Man erwärmt nun die Flüssigkeit, während eine Stelle des horizontalen Schenkels der Glasröhre mittelst einer Lampe zum anfangenden Glühen erhitzt ist. Das entweichende Chloroform wird an der glühenden Stelle zerlegt in Kohle, Salzsäure und Chlor, und ein mit Jodkaliumkleister bestrichener Streifen Papier, den man in die Mündung der Röhre geschoben hat, wird gebläut. Dass die Färbung wieder verschwindet, wenn Chlor im Ueberschusse zu dem Papiere kommt, versteht sich von selbst; ich will aber darauf aufmerksam machen, dass die Färbung gar nicht zum Vorschein kommt, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und dann den Papierstreifen in die Röhre schiebt. Da nämlich Kleister, welcher von Jod gebläut ist, bei Siedhitze entfärbt wird, so kann Kleister bei Siedhitze durch Jod nicht blau werden. Die bei der Zerlegung des Chloroforms auftretende Salzsäure kann man in Wasser auffangen und in demselben durch Silberlösung nachweisen.

---

[1]) Die Thatsache des Vorkommens kleinster Mengen von Alkohol im Pflanzenreiche und der Bildung geringer Mengen der Verbindung bei der Verwesung thierischer Substanzen hat für die Toxikologie keine Bedeutung.

Vitali entwickelt aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff, der eine Waschflasche mit Wasser und schliesslich eine kleine, mit einem bis auf den Boden gehenden Trichterrohre versehene gleiche Flasche passirt, um aus dieser durch ein Glasrohr mit Platinspitze (S. 22) zu entweichen.

Wenn man nachgewiesen hat, dass das angezündete Gas eine farblose Flamme giebt, und dass diese auch durch einen hineingehaltenen blanken, feinen Kupferdraht nicht blau gefärbt wird (Beweis für die Abwesenheit von Salzsäure), so giebt man in die letzte, vorher erst mit wenig Wasser beschickte [1]) Flasche einen Theil der auf Chloroform zu prüfenden Flüssigkeit. Der nun durch diese streichende Wasserstoff führt Chloroform mit sich fort, welches bei der Verbrennung mit dem Wasserstoffgase Salzsäure bildet. Hält man jetzt den Kupferdraht in die Flamme, so färbt sich diese intensiv blau, in Folge der Bildung von Kupferchlorid.

Diese Probe eignet sich namentlich als Vorprobe auf Chloroform, ist aber durchaus nicht beweisend für dessen Gegenwart, da die Reaction auch durch andere leicht flüchtige Chlorverbindungen, z. B. Aethylidenchlorid, Methylenchlorid, die beschränkte arzneiliche Anwendung finden, zu Stande gebracht wird.

Zur Nachweisung des Chloroforms in der alkoholischen Lösung (siehe oben) eignet sich vorzüglich die von A. W. Hofmann angegebene Reaction, welche auf dem Verhalten des Chloroforms zu den primären Monaminen bei Gegenwart von Aetzkali beruht, wobei das Chloroform die Bildung eines Isonitril (Carbylamin) veranlasst, welches sich durch seinen äusserst penetranten Geruch zu erkennen giebt. Man mischt in einem Probirröhrchen eine alkoholische Lösung von Aetzkali mit einigen Tropfen Anilin [2]), fügt die auf Chloroform zu prüfende Flüssigkeit hinzu und erwärmt ganz gelinde. Ist Chloroform vorhanden, so erfolgt bald eine heftige Reaction, bei welcher sich der höchst widerwärtige Geruch des Isonitril (Phenylcarbylamin) entwickelt. Die Reaction giebt nach Hofmann noch 1 Theil Chloroform in 5000 bis 6000 Theilen Alkohol zu erkennen.

Bromoform, Jodoform geben dieselbe Reaction; es liegt auf der Hand, dass auch alle diejenigen Körper, welche durch Aetzkali unter Bildung von Chloroform zerlegt werden, unter den oben angegebenen Umständen Isonitril liefern; da Chloral sehr leicht durch Basen unter Bildung von Chloroform zersetzt wird, so kann in alkalisch reagirenden Massen vorkommendes Chloroform sich erst aus Chloral gebildet haben, eine Erwägung, die deshalb von Belang ist, weil das Chloral in Form eines Hydrates ein seit einiger Zeit häufig angewandtes, schlaferzeugendes Mittel abgiebt, das wegen seiner die Herzthätigkeit lähmenden Eigen-

[1]) Zur Absperrung des unteren Endes des Gaseinleitungsrohres sowohl wie der Trichterröhre, die beide bis auf den Boden der Flasche gehen.

[2]) Jedes andere primäre Amin, z. B. Aethylamin, leistet dieselben Dienste.

schaften auch schon mehrfach acute Vergiftungen zu Stande gebracht hat. Das Chloralhydrat ist mit den Wasserdämpfen flüchtig und kann sich deshalb in dem wässrigen Destillate bei der Prüfung auf Chloroform neben diesem finden. Es lässt sich der wässrigen Lösung durch Aether entziehen und bleibt aus der ätherischen Lösung beim Verdunsten krystallinisch zurück. Um Chloralhydrat neben Chloroform nachzuweisen, prüft man das fragliche, durch Weinsäure schwach angesäuerte Destillat im Vitali'schen Apparate auf Chloroform, indem man — um Spuren von Chloral zurückzuhalten — zwischen die zweite Flasche und die Gasableitungsröhre mit Platinspitze eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure einschaltet. Tritt die Blaufärbung ein, so ist Chloroform vorhanden. Nun wird die kein Chloroform enthaltende, bezw. davon befreite Flüssigkeit (durch hinreichend langes Durchleiten des Gasstromes unter gelindem Erwärmen der Flasche, worin sich die Flüssigkeit befindet) durch Kalilauge stark alkalisch gemacht und weiter Wasserstoff durchgeleitet. Tritt jetzt die Färbung ein, so ist Chloralhydrat vorhanden, welches in der alkalischen Flüssigkeit die Spaltung in Chloroform (und Ameisensäure) erlitt.

Empfehlenswerth sind auch die nachstehenden von Lustgarten bezw. Reichardt angegebenen Reactionen. Man löst eine kleine Menge β-Naphtol in Kalilauge, erwärmt auf etwa 50° C. und fügt dann einige Tropfen des zu untersuchenden Destillates hinzu. Ist Chloroform (oder Chloralhydrat) darin enthalten, so färbt sich die Mischung vorübergehend blau.

Erwärmt man eine Probe des wässerigen Destillates oder der alkoholischen Lösung des Chloroforms mit einer alkalischen Kupfersalzlösung [1]), so findet nach einiger Zeit Abscheidung von rothem Kupferoxydul statt (Reichardt).

Verfügt man über eine nicht zu geringe Menge von Chloroform, so kann man endlich auch die folgende Reaction anstellen. Man erhitzt die alkoholische Lösung desselben mit einer weingeistigen Lösung von Ammoniak und Aetzkali einige Minuten im Wasserbade; es bildet sich Cyankalium, welches dann, wie oben (S. 27) ausgeführt wurde, durch die Berlinerblau-Reaction nachzuweisen ist. Die wässerige Lösung giebt wegen ihres zu geringen Gehaltes an Chloroform die Reaction nicht.

Carbolsäure. Seitdem die Carbolsäure (auch Phenol oder Phenylalkohol genannt) wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften in der

---

[1]) Die Kupfersalzlösung erhält man durch Vermischen einer Lösung von Kupfervitriol mit einer Lösung von Weinsäure und Uebersättigung der Flüssigkeit mit Kalilauge. Die Flüssigkeit darf dabei kein Kupferhydroxyd abscheiden. Findet dieses auf Zusatz der Kalilauge statt, so fehlt es an Weinsäure. Sehr gut eignet sich auch für den Versuch die sogen. Fehling'sche Lösung, deren man sich unter anderem zum Nachweis des Pikrotoxins bedient (siehe dieses). Dieselbe darf natürlich nicht schon beim Erhitzen für sich Kupferoxydul abscheiden. Wie das Chloroform, so reduciren wiederum alle diejenigen Körper die Kupfersalzlösung, welche beim Erwärmen mit Kali Chloroform liefern, z. B. Chloral, Trichloressigsäure.

chirurgischen Praxis ausserordentlich häufig angewandt wird und als Desinficiens im wirthschaftlichen Leben fast zu dem Range eines Hausmittels erhoben ist, gehören Vergiftungen mit der Verbindung, namentlich unabsichtliche, durch Fahrlässigkeit, aber auch absichtliche, nicht zu den Seltenheiten. Meistens wird schon der eigenthümliche, intensive Geruch die Gegenwart derselben in den Objecten erkennen lassen.

Von den zur Abscheidung der Carbolsäure aus Organen, Contentis u. s. w. und zum Nachweis derselben dienenden Methode ist die zuerst von Landolt angegebene, welche auf der Isolirung der Verbindung durch Destillation und ihrer nachherigen Fällung als Tribromphenol beruht, die empfehlenswertheste. Man unterwirft die Objecte, nachdem man sie durch Weinsäure angesäuert, eventuell auch zerkleinert und mit Wasser verdünnt hat, der Destillation über freiem Feuer oder, noch besser, mittelst Durchleitens eines Wasserdampfstromes in der (S. 17) zum Zwecke der Abscheidung des Phosphors, nach dem Vorschlage von Buchner, empfohlenen Art und Weise. Obgleich Phenol sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigt, und deshalb der grösste Theil der Verbindung schnell übergeht, so muss man doch die Destillation sehr lange fortsetzen, wenn deren letzte kleinste Reste in das Destillat hinübergetrieben werden sollen [1]). In diesem wird sich nun schon in der Regel durch den Geruch die Verbindung bemerkbar machen. Da sich dieselbe erst in etwa 20 Thln. Wasser löst, so werden, falls grössere Mengen vorhanden sind, diese zum Theil in Gestalt kleiner, farbloser oder röthlicher Oeltropfen, die sich auf weiteren Zusatz von Wasser auflösen, in dem wässerigen Destillate enthalten sein.

Durch wiederholtes Schütteln mit angemessenen Mengen von Aether oder leicht siedendem Petroleumäther kann man dem Destillate das Phenol entziehen und dieses durch Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einem offenen Schälchen oder durch Abdestilliren in einem Kölbchen im Wasserbade isoliren. Der Verdunstungsrückstand, eine farblose bis bräunliche, dickliche, brennend schmeckende, leicht in Aether und Alkohol lösliche Flüssigkeit, giebt, in Wasser aufgenommen und nach Beseitigung von etwa sich nicht lösenden Antheilen [2]) durch ein mit Wasser genetztes Filter, die nachstehenden Reactionen.

Eisenchlorid färbt die Lösung schön blauviolett; da ein Ueberschuss des Reagens die Reaction beeinträchtigt, so wende man eine ganz verdünnte Lösung des Salzes an und füge diese mittelst eines Glasstabes nach und nach zu der Phenollösung, bis die grösste Inten-

---

[1]) Bei einem von Bischoff beschriebenen Versuche, wo 1 kg Organtheilen 0,5 g Phenol beigemengt waren, mussten 2 Liter Flüssigkeit abdestillirt werden, ehe das Destillat auf Zusatz von Bromwasser keine Fällung mehr gab. Der grösste Theil des Phenols war jedoch schon im ersten Drittel des Destillates enthalten.

[2]) Kohlenwasserstoffe aus unreiner, meistens auch unangenehm riechender Carbolsäure.

sität der Blaufärbung erreicht ist. Die Grenze der Empfindlichkeit der Reaction liegt bei einer Verdünnung von 1 : 3000.

Fügt man zu der wässerigen Phenollösung etwa 1/4 Vol. Ammoniakflüssigkeit, dann einige Tropfen (nicht mehr!) Chlorkalklösung [1]), und erwärmt gelinde (nicht bis zum Kochen), so nimmt die Mischung eine blaue Färbung an; ist die Phenollösung sehr verdünnt, so entsteht erst nach einiger Zeit eine grüne bis grünliche Färbung. Die Reaction soll eben noch 1 Thl. Phenol in 50000 Thln. Wasser erkennen lassen.

Noch empfindlicher als diese von Lex zuerst angegebene Reaction ist nach Almén die folgende, von Plugge [2]) herrührende.

Erhitzt man die Phenollösung mit einigen Tropfen Millon'schen Reagens [3]) zum Kochen und setzt ihr dann vorsichtig etwas Salpetersäure hinzu (ein Ueberschuss muss vermieden werden!), so färbt sie sich intensiv roth. Noch schöner soll sich nach Dragendorff die Färbung gestalten, wenn man die Phenollösung mit dem Reagens in der Kälte stehen lässt.

Wenn man nach Kromer wässrige Phenollösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure mengt und, ohne umzuschütteln, einen Tropfen Salpetersäure (1 : 4) hinzufügt, so treten röthliche Streifen auf, in sehr verdünnter Lösung zeigt sich nach einigen Secunden himbeerrothe Färbung.

Charakteristisch und auch sehr empfindlich ist die Reaction mit Bromwasser, wodurch in der Phenollösung ein weisser oder gelblichweisser, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag von Tribromphenol [4]) entsteht. Als Grenze für die Entdeckung des Phenols mittelst dieser Reaction kann 1 : 60000 angegeben werden. Bei dieser Verdünnung bildet sich allerdings der Niederschlag erst nach längerer Zeit, zeigt aber bei seiner mikroskopischen Prüfung die schönsten und charakteristischsten Krystallformen. Da Brom sich nicht eben reichlich in Wasser auflöst, so sei man mit dem Zusatz des Bromwassers nicht zu sparsam, vermeide aber auch einen grossen Ueberschuss desselben.

Diese Reaction eignet sich nun auch zur quantitativen Bestimmung des Phenols. Zu dem Zwecke versetzt man das ursprüngliche Destillat oder einen Theil desselben, eventuell zweckmässig nach dem Verdünnen mit Wasser bis zur Lösung des Phenols und Entfernung des dabei etwa ungelöst Bleibenden (s. o.), mit so viel Bromwasser, dass die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt erscheint, lässt einige Zeit stehen, sammelt dann das Tribromphenol auf einem vorher getrockneten und

---

[1]) Man reibt Chlorkalk mit 20 Thln. Wasser an und filtrirt nach einigem Stehen.

[2]) Sie soll noch den Nachweis von 1/100 mg Phenol in einer Lösung von 1 : 2000000!! gestatten.

[3]) Durch Auflösen von Quecksilber in gewöhnlicher rauchender Salpetersäure in der Wärme und Verdünnen der Lösung mit 2 Vol. Wasser dargestellt.

[4]) Daneben entsteht immer etwas Tribromphenolbrom.

gewogenen Filter, lässt es bis zum constanten Gewichte im Exsiccator über Schwefelsäure stehen und wägt. Die gefundene Menge, mit 0,2839 multiplicirt, giebt die dem Tribromphenol entsprechende Menge Phenol.

Das reine Tribromphenol schmilzt bei 95° C., löst sich in heissem Alkohol, auch in verdünnter Kalilauge, und wird aus der Lösung in letzterer bei Uebersättigung mit Säuren wieder abgeschieden. Behandelt man es in alkoholischer Lösung unter schwachem Erwärmen mit Natriumamalgam [1]), so wird Phenol regenerirt, welches sich durch Destillation der alkalischen Lösung, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, gewinnen lässt.

Endlich kann man auch eine angemessene Menge des durch Verdunstung der ätherischen Ausschüttelung (s. o.) erhaltenen Phenols in einem Kölbchen mit aufgesetzter Glasröhre oder angefügtem Kühler langsam zu mässig concentrirter Salpetersäure hinzufügen und dann anhaltend erwärmen; es entsteht schliesslich Trinitrophenol — Pikrinsäure — eine Verbindung, die sich der sauren Flüssigkeit durch Aether entziehen lässt und beim Verdunsten dieser Lösung in gelben Kryställchen zurückbleibt, welche in Wasser zu einer stark gelb gefärbten, intensiv bitter schmeckenden Flüssigkeit auflöslich sind, worin sich ein Faden weisser Wolle oder Seide gelb färbt [2]).

---

[1]) Zur Darstellung desselben trägt man in anfangs erwärmtes Quecksilber nach und nach, in kleinen Antheilen, etwa 3 Proc. Natrium.

[2]) Die Pikrinsäure ist stark giftig, und sie hat auch, wie ihre ebenfalls gelb gefärbten Salze, zu Vergiftungen gedient. Ihre Gegenwart wird sich wohl meistens schon durch die Färbung der Objecte zu erkennen geben. Zum weiteren Nachweise kann man letztere mit salzsäurehaltigem Alkohol auskochen und in einen Theil des Filtrates je einen Faden weisser Wolle oder Seide und Baumwolle einhängen. Nach 24 Stunden nehme man die Fäden heraus, wasche sie mit Wasser aus und vergleiche die Färbung derselben. Ist Pikrinsäure in der Lösung, so erscheint nur der Woll- oder Seidenfaden gelb gefärbt, da Baumwolle, wie überhaupt stickstofffreie vegetabilische Fasern, durch Pikrinsäure nicht gefärbt werden. Dampft man einen anderen Theil des alkoholischen Filtrates zur Trockne, zieht den Rückstand mit Wasser aus, versetzt die gelb gefärbte und bitter schmeckende Lösung mit etwas einer Lösung von Cyankalium (1 : 2) und erhitzt dann, so entsteht bei Gegenwart von Pikrinsäure eine Rothfärbung (Isopurpursäure-Reaction).

Neben der Pikrinsäure hat das Dinitrokresol, namentlich als Kaliumverbindung (Victoriagelb, Safransurrogat), technische Verwendung, z. B. zum Färben von Butter, Backwerk, Liqueuren, gefunden. Weyl hat zuerst darauf hingewiesen, dass die Verbindung, welche beklagenswerther Weise nach dem deutschen Gesetze vom 5. Juli 1887, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln etc., nicht von derartigen Verwendungen ausgeschlossen ist, zu den starken Giften gehört, und einen dadurch am Menschen hervorgerufenen Todesfall besprochen. Es sollte danach das Präparat aus der Reihe der zulässigen Farben gestrichen werden. (Vergl. Weyl, Ber. d. d. chem. Ges., Jahrg. 1888, S. 512 d. Referate. — Gerlach, chem. Centralbl. 1888, S. 838. — Weyl, Die Theerfarben, 1889; und zur Kenntniss der erlaubten Farben, Deutsche medic. Wochenschrift, 1887, Nr. 45.)

Da sich das Phenol in sehr geringer Menge im thierischen Körper normal als Product der Verdauung von Eiweissstoffen findet und zudem aus diesen bei der Fäulniss in weit grösserer Menge entsteht, so ist namentlich bei der Untersuchung putrider Leichentheile [1]) eine quantitative Bestimmung desselben unerlässlich, sowie begreiflich aus Spuren von gefundenem Phenol niemals der Schluss auf eine stattgefundene Phenolvergiftung gezogen werden darf [2]).

In neuerer Zeit werden als Desinfectionsmittel wie nicht minder zu Heilzwecken vielfach auch höhere Phenole, die nächsten Homologen des eigentlichen Phenols, namentlich die Kresole, verwandt. Sie wirken ähnlich, aber schwächer als die Carbolsäure [3]) und bilden die wesentlichen Bestandtheile einer grossen Zahl von Präparaten, z. B. des Creolins, Sapocarbols, Lysols. In einigen dieser Präparate sind die höheren Phenole mit Seife oder Phenolen gemengt. In die Reihe dieser gehört der Liquor Kresoli saponatus des Nachtrages zur 3. Auflage des Deutschen Arzneibuches, ein Gemisch gleicher Theile rohen Kresols und Kaliseife. Das in jüngster Zeit von Nördlinger in Bockenheim bei Frankfurt a. M. als Cresolum liquefactum purum in den Handel gebrachte Präparat ist eine flüssige Mischung äquimolecularer Mengen von reinem Orthokresol und Wasser, in etwa 100 Thln. Wasser löslich. Auch die frühere sogenannte 100 procentige rohe Carbolsäure des Handels enthielt wesentlich nur höhere Phenole. Der Seifenzusatz macht die höheren Phenole leicht wasserlöslich und emulgirt zudem die etwa vorhandenen Kohlenwasserstoffe bei Wasserzusatz.

Die Kresole lassen sich wie die Carbolsäure durch Destillation mit Wasserdampf abscheiden und zeigen im Allgemeinen auch die Reactionen der letzteren Verbindung, z. B. die mit Bromwasser. Eisenchlorid färbt die Ortho- und Metaverbindung blau, die Paraverbindung violettblau. Millon's Reagens färbt die beiden ersteren schon in der Kälte violett, und bei der Kromer'schen Phenolprobe soll sich nur die Paraverbindung braun färben und krystallinische Ausscheidungen geben. Der Siedepunkt sämmtlicher Kresole liegt höher als der der Carbolsäure. So siedet z. B. das Orthokresol bei 188°, das Phenol schon bei 183°, die Paraverbindung erst bei 198°.

---

1) Die Menge Phenol, welche normal von einem Menschen in 24 Stunden bei gemischter Nahrung abgesondert wird, beträgt nach Engel durchschnittlich 0,015 g. Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass, mit Rücksicht auf die antiseptischen Eigenschaften der Carbolsäure, Massen, welche diese Verbindung in hinreichender Menge enthalten, in der Regel nicht in Fäulniss übergehen.

2) Das Buchenholztheerkreosot, welches als Heilmittel Anwendung findet, riecht dem Phenol ähnlich, ist wie dieses mit Wasserdämpfen flüchtig, auch in Aether leicht löslich, unterscheidet sich jedoch von der Carbolsäure durch seine geringere Löslichkeit in Wasser, sowie dadurch, dass seine wässerige Lösung durch kleinste Mengen Eisenchlorid schnell vorübergehend blau, dann graugrün gefärbt wird. Mit dem gleichen Volumen Collodium geschüttelt, bildet es keine Gallerte, während Phenol unter diesen Umständen eine solche liefert.

3) Hinsichtlich ihrer desinficirenden Eigenschaften sind sie aber der Carbolsäure überlegen.

Untersuchung auf Alkaloide und andere durch dasselbe Verfahren abscheidbare giftige Verbindungen.

Vergiftungen durch giftige Alkaloide kommen nicht häufig vor, theils weil diese Gifte dem grösseren Publicum wenig bekannt und schwierig zugänglich sind, theils weil Diejenigen, die ihre Wirkungen kennen und denen sie zu Gebote stehen, sie in der Regel nicht zur Selbstvergiftung benutzen. Diesen ist nämlich auch die Blausäure zur Hand, oder sie können sich dies Gift verschaffen, das den Tod schneller und unter geringeren Martern herbeiführt. In dem Falle, wo daran gelegen ist, den Verdacht einer Selbstvergiftung nicht aufkommen zu lassen oder es doch höchst schwierig, wenn nicht unmöglich zu machen, eine Selbstvergiftung zu constatiren (Lebensversicherung!), sind diejenigen Alkaloide ganz an ihrem Platze, deren sichere Nachweisung dem Chemiker kaum gelingt. Diese Alkaloide sind deshalb auch höchst gefährliche Waffen für das Verbrechen des Giftmordes und würden noch weit gefährlichere sein, wenn ihr Geschmack nicht oft die Anwendung erschwerte. Was vorstehend für die Alkaloide gesagt ist, gilt auch für diejenigen Pflanzenstoffe, welche, obgleich keine Alkaloide, doch hinsichtlich ihrer Wirkung den giftigen Alkaloiden gleichen, so für das Pikrotoxin und Digitalin, wie ebenfalls für das Cantharidin, den giftigen, blasenziehenden Bestandtheil der spanischen Fliegen.

Mit den Präparaten aus Pflanzensubstanzen, welche ihre giftige Wirkung Alkaloiden oder den genannten, ähnlich wirkenden Stoffen verdanken, verhält es sich im Allgemeinen nicht anders; sie sind zu wenig gekannt, zu schwierig zugänglich, und der Geschmack ist meistens noch auffallender.

Dass aber die Aufsuchung der fraglichen Gifte Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchung werden kann, dafür giebt es hinreichende Beweise. Man erinnere sich, dass ein englischer Arzt (Palmer) Strychnin, ein französischer (de la Pommerais) Digitalin, ein deutscher (Jahn) Coniin zum Verbrechen des Giftmordes benutzte. In Berlin starben vier Personen an dem Genusse von *Tinctura Cholchici*,

die sie aus dem Hause eines Arztes gestohlen und für bitteren Branntwein gehalten hatten. Hier in Braunschweig mischte ein Dienstmädchen Krähenaugenpulver (*Pulvis seminis Strychni*) der Sauce bei, die zum Aufwärmen von Rinderbraten diente; natürlich blieb es nur bei dem Versuche der Vergiftung, da der bittere Geschmack des Bratens es unmöglich machte, ihn zu verspeisen. Eine Vergiftung mit Strychnin hat vor etwa 15 Jahren hier stattgefunden. In Folge einer Wette wurde von einem Knaben Tabakssauce getrunken und dadurch Vergiftung herbeigeführt.

Es ist wahr, dass wir für die meisten giftigen Alkaloide, in reinem Zustande, höchst charakteristische chemische Erkennungsmittel besitzen, nicht weniger charakteristische als für die Blausäure, für Phosphor und andere anorganische Gifte — ich werde unten den Beweis dafür liefern — aber die Abscheidung höchst kleiner Mengen derselben aus Speisen, Contentis u. s. w. in möglichst reinem Zustande erfordert einen sachkundigen, verständigen Arbeiter. Die Abscheidung in möglichst reinem Zustande, welche noch durch die verhältnissmässig geringe Widerstandsfähigkeit einiger jener Stoffe gegenüber chemischen Agentien erschwert wird, ist aber durchaus nothwendig, weil eine, oft sehr geringe Beimengung anderer Stoffe die Erkennungsmittel trügerisch machen kann. Die erfolgreiche Prüfung mit den Erkennungsmitteln gelingt nur einer Hand, welche geübt ist, mit kleinsten Mengen Substanz zu arbeiten.

Zur Ermittelung der giftigen Wirkung des abgeschiedenen organischen Giftes, die begreiflich von der grössten Wichtigkeit ist und deshalb zur Feststellung der Natur des fraglichen Giftes neben den chemischen Erkennungsmitteln mit Vortheil benutzt werden kann, genügt gewöhnlich die bei der Untersuchung resultirende Menge nicht, und in Bezug auf das allgemeine chemische Verhalten gleichen sich die Alkaloide.

Für das Atropin kommt die pupillenerweiternde Wirkung, für das Cantharidin seine blasenziehende Wirkung zu statten; für Pikrotoxin, Digitalin und Cantharidin, dass sie sich bei der Untersuchung an einem anderen Orte finden, als die Alkaloide, das Colchicin namentlich ausgenommen.

In der Regel ist glücklicher Weise die Lage der Dinge bei Vergiftungen mit unseren fraglichen Giften der Art, dass über die Natur des Giftes schon vor der chemischen Untersuchung ein Zweifel nicht obwaltet, und die chemische Untersuchung hat dann nur darzuthun, dass das Gift im Körper u. s. w. wirklich vorhanden war. Deshalb ist die chemische Untersuchung hier oft mehr von wissenschaftlichem Interesse als von praktischer Bedeutung. In der Affaire Bocarmé (Belgien) wusste man, dass der Mörder (Graf Bocarmé) sich mit der Bereitung von Nicotin befasst hatte — er hatte Chemie studirt, um die Darstellung des Alkaloids zu lernen — und, so viel mir bekannt, wurde auch

noch von dem Gifte in einer Flasche gefunden. Das Gift war gewaltsam eingegossen worden. In der Affaire Jahn (Anhalt-Dessau) wurden ebenfalls, wenn ich nicht irre, Ueberreste des Coniins in einer Flasche aufgefunden. Auch die oben erwähnte Vergiftung durch *Tinctura Colchici* war schon vor der chemischen Untersuchung so gut wie zweifellos erwiesen; bei dem Versuche der Vergiftung mit Krähenaugen wurden Ueberreste des Pulvers gefunden und Körnchen des Pulvers in der Speise erkannt. Kommen Vergiftungen durch Verwechselungen vor, so fehlt es an Fingerzeigen dafür nicht, und meistens ist noch von dem Gifte vorhanden, oder es wird in Substanz in dem Magen u. s. w. angetroffen. Hierher gehören z. B. die Verwechselungen des Schierlings (*Conium maculatum*) mit Petersilie, des Bilsenkrautsamens (*Semen Hyoscyami*) mit Petersiliensamen, der Wurzel des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*) mit Selleriewurzel, der Beeren der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*) mit unschuldigen Beeren. Doch kommen auch Fälle vor, wo es an jedem Fingerzeige fehlt. In solchen Fällen ist die Aufgabe des Gerichtschemikers eine höchst schwierige und oft nicht zu lösende.

Die aus Vorstehendem sich ergebenden Schwierigkeiten, welche dem Experten bei Untersuchungen auf Alkaloide entgegentreten, werden in nicht zu unterschätzendem Grade noch dadurch erhöht, dass bei der Fäulniss von Leichentheilen, vermuthlich durch Zersetzung von Eiweissstoffen, Stoffe — Leichenalkaloide, *Ptomaïne* — entstehen, welche, da sie in ihrem chemischen und physiologischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit einigen Alkaloiden zeigen, leicht damit verwechselt werden können und auch mehrfach damit verwechselt worden sind, zumal man im üblichen Gange der Untersuchung auf diese Fäulnissstoffe nicht selten an demselben Orte stösst, wo eventuell diejenigen Pflanzenbasen, denen sie ähnlich sind, gefunden werden.

Falls zwischen der Vergiftung und dem eingetretenen Tode nur ein geringer Zeitraum liegt, so hat man das Gift begreiflich namentlich im Magen und dessen Inhalte zu suchen. Ist zwischen der Einführung des Giftes und dem Tode längere Zeit verstrichen, so müssen auch der Darm nebst Inhalt, sowie das Blut, bisweilen sogar Leber, Nieren, Milz und Harn zur Untersuchung herangezogen werden. In Massen, welche stark in Fäulniss übergegangen sind, wird sich die Mehrzahl der Alkaloide wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit kaum mehr nachweisen lassen. Einige Pflanzenbasen, unter diesen z. B. Strychnin, sind jedoch durch eine grosse Beständigkeit gegenüber den Einflüssen der Fäulniss ausgezeichnet; ihr Nachweis wird also nicht in dem Maasse, wie der jener, von dem Grade der Zersetzung abhängig sein, in welchem sich die Untersuchungsobjecte befinden.

Die Abscheidung des Giftes in möglichst reinem Zustande ist, wie oben angedeutet, die Aufgabe, welche die Chemie in unserem Falle zunächst zu lösen hat, dann muss, wenn irgend möglich, ermittelt werden, welches Gift vorliegt.

Für die Abscheidung kommen hauptsächlich die folgenden Eigenschaften und das folgende Verhalten in Betracht.

Die Alkaloide sind entweder flüssig und dann flüchtig, mit Wasser destillirbar, so Nicotin und Coniin, oder sie sind starr und dann nicht flüchtig, in dem gewöhnlichen Sinne des Wortes, so Morphin, Strychnin, Veratrin, Atropin u. s. w. Auch Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin sind nicht flüchtig.

Wasser wirkt auf die meisten Alkaloide nur wenig lösend; aber einige werden sogar von kaltem Wasser leicht gelöst (Colchicin, Curarin). Pikrotoxin wird von heissem Wasser leicht aufgenommen, Cantharidin ist in Wasser so gut wie unlöslich.

Von Alkohol (auch starkem Weingeist) werden alle Alkaloide gelöst, namentlich in der Wärme. Auch in Amylalkohol sind dieselben fast ohne Ausnahme löslich.

In Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther[1]) sind einige Alkaloide reichlich, andere nur in geringer Menge oder gar nicht löslich; krystallinisches Morphin ist so gut wie unlöslich in Aether, Benzol, Petroleumäther; Narcein und Curarin sind in diesen Flüssigkeiten vollkommen unlöslich.

Die Salze der Alkaloide sind zum Theil in Wasser sehr löslich, zum Theil wenig löslich oder fast unlöslich. Die wenig löslichen oder fast unlöslichen werden aber mit Leichtigkeit von säurehaltigem Wasser zu sauren Salzen gelöst.

Alkalische Basen und kohlensaure Alkalisalze machen das Alkaloid aus den Salzen und deren wässerigen Lösungen frei, fällen gewöhnlich aus den letzteren das Alkaloid; das abgeschiedene Morphin wird aber von Natronlauge oder Kalilauge wieder gelöst, ebenso das Apomorphin.

Schüttelt man die alkalisch gemachte wässerige Lösung eines Alkaloidsalzes mit Amylalkohol, so wird das Alkaloid von diesem aufgenommen, und diese Lösung trennt sich von der wässerigen Flüssigkeit. Auch Aether nimmt aus alkalischer Lösung die Alkaloide auf. Curarin wird weder von Amylalkohol noch von Aether seiner alkalischen wässerigen Lösung entzogen. Narcein geht aus seiner alkalischen Lösung nur zum Theil in Amylalkohol, nicht in Aether über. Morphin lässt sich nur unter gewissen Umständen aus alkalischer Lösung in geringer Menge in Aether überführen. Einer alkalischen wässerigen Lösung von Pikrotoxin und Cantharidin wird das Pikrotoxin und Cantharidin durch Aether und Amylalkohol nicht entzogen.

Alkohol und Weingeist lösen die Alkaloidsalze; dadurch ist eine Trennung derselben von den in Alkohol und Weingeist unlöslichen

---

[1]) Benzol ist der zwischen 80 und 81° C. siedende Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröles, der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff, Phenylwasserstoff. Unter Petroleumäther hat man den unter 60° C. siedenden Theil des amerikanischen Petroleums, das *Benzinum Petrolei* der Officinen, zu verstehen.

Ammoniumsalzen und, begreiflich, auch von anderen in Weingeist unlöslichen Stoffen zu ermöglichen.

Aether und Amylalkohol lösen im Allgemeinen die Alkaloidsalze nicht. Man kann einem Alkaloidsalze, oder einer wässerigen (sauren) Lösung desselben durch Behandeln oder Schütteln mit Aether oder Amylalkohol Stoffe entziehen, die in diesen löslich sind, und schüttelt man die Lösung eines Alkaloids in Aether oder Amylalkohol mit säurehaltigem Wasser, so entsteht eine saure wässerige Lösung von Alkaloidsalz unter dem Aether oder Amylalkohol, und diese halten die in ihnen löslichen Stoffe zurück. Von diesem Verhalten macht namentlich das Colchicin eine Ausnahme, es geht aus saurer Lösung in Aether und Amylalkohol über. Ebenso Digitalin, Pikrotoxin, Cantharidin. Was für Aether und Amylalkohol gesagt ist, gilt im Allgemeinen auch für Benzol und Petroleumäther, mit der Einschränkung, dass letzterer eine viel geringere Anzahl von Alkaloiden aufnimmt, als Aether, Amylalkohol und Benzol.

Beim Verdampfen oder Verdunsten der Aether-, Weingeist-, Amylalkohol-, Benzol-, Petroleumäther-Lösungen der Alkaloide bleiben die letzteren zurück, krystallisirt, wenn sie leicht krystallisiren.

Wie die Alkaloide gegen Lösungsmittel sich im Allgemeinen übereinstimmend verhalten, so zeigen sie auch gleiches Verhalten gegen manche Reagentien (Gruppenreagentien).

Die wässerigen, event. durch eine Spur Säure (Salzsäure) bewerkstelligten Lösungen der Alkaloidsalze. ebenso die Lösungen der in Wasser ziemlich löslichen Alkaloide selbst geben, mit seltenen Ausnahmen, die folgenden Reactionen.

Phosphormolybdänsäure [1]) erzeugt amorphe, meistens gelblich gefärbte Niederschläge, von welchen einige innerhalb der Flüssigkeit nach einiger Zeit in Folge einer Reduction der Molybdänsäure grünlich oder bläulich werden (de Vry, Sonnenschein).

Phosphorwolframsäure [2]) giebt ähnliche, aber im ganzen weniger beständige und auch leichter lösliche Niederschläge, wie Phosphormolybdänsäure (Scheibler).

Phosphorantimonsäure [3]) erzeugt amorphe, meistens weisse Niederschläge (Schulze).

---

[1]) Man sättigt zur Darstellung derselben eine wässerige Lösung von kohlensaurem Natrium mit reiner Molybdänsäure, fügt der Flüssigkeit auf je 5 Thle. der Säure 1 Thl. krystallisirtes phosphorsaures Natrium hinzu, verdunstet zur Trockne, schmilzt, löst in Wasser und setzt nach dem Filtriren so viel Salpetersäure hinzu, dass die Lösung gelb gefärbt erscheint.

[2]) Man bereitet sich dieses Reagens dadurch, dass man zu einer Lösung von gewöhnlichem wolframsaurem Natrium etwas officinelle Phosphorsäure hinzufügt.

[3]) Man fügt zu 3 Vol. einer ziemlich concentrirten wässerigen Lösung von phosphorsaurem Natrium 1 Vol. Antimonsuperchlorid. Ein weit haltbareres Reagens erhält man, wenn man das Superchlorid in concentrirte wässerige Phosphorsäure tröpfelt. Unter Anwendung von Natriumphosphat dargestellt, scheidet die Flüssigkeit bald reichlich Pyroantimonsäure ab.

Kaliumwismuthjodid [1]) erzeugt orangerothe, meistens amorphe Niederschläge (Dragendorff).

Kaliumcadmiumjodid und Kaliumzinkjodid [2]) rufen meistens Anfangs amorphe und weisse, allmählich gelblich und krystallinisch werdende Niederschläge hervor (Marmé, Dragendorff); ebenso Kaliumquecksilberjodid [3]) (Winckler, Planta und Delfs, Mayer).

Jodlösung (Lösung von Jod in Jodkaliumlösung [4]) bewirkt flockige, braune (verschieden dunkle) Fällungen (Wagner).

Gerbstofflösung (Lösung von Tannin, Gerbsäurelösung) bringt weisse oder gelbliche, flockige Niederschläge hervor. In Lösungen von Morphinsalzen entsteht keine oder nur eine unbedeutende Fällung.

Pikrinsäurelösung erzeugt gelbe, krystallinische oder bald krystallinisch werdende Niederschläge.

Platinchloridlösung (neutrale) erzeugt gelblichweisse oder gelbe, oft körnig krystallinische, dem Platinsalmiak ähnliche Niederschläge.

Goldchloridlösung (neutrale) giebt ähnliche, meist hellere Niederschläge.

Quecksilberchloridlösung bringt weisse oder gelbliche, Anfangs meistens amorphe, nach und nach krystallinisch werdende Fällungen hervor.

Die fünf letzten Reagentien sind im Allgemeinen weniger empfindlich, als die vor diesen aufgeführten.

Specielle Charakteristik der Pflanzengifte u. s. w.

Wer sich für die schwierige Aufgabe der Ermittelung der pflanzlichen Gifte befähigt machen will, der hat vor Allem die Verpflichtung, diese Verbindungen selbst unter Benutzung unzweifelhafter, reiner Präparate, sowie namentlich auch ihr Verhalten gegen Reagentien ganz gründlich kennen zu lernen. Deshalb sollen im Folgenden zunächst die charakteristischen und die unterscheidenden Eigenschaften derselben nebst ihren Erkennungsmitteln besprochen werden. Man wird es nicht tadeln, dass ich das Verhalten, welches die Alkaloide mit anderen Alkaloiden theilen, aber mit besonderer Rücksicht auf das betreffende Alkaloid, wiederhole.

---

[1]) Man löst Wismuthjodid in einer warmen und concentrirten wässerigen Lösung von Jodkalium und vermischt diese Lösung mit noch einmal so viel derselben Jodkaliumlösung, als zur Lösung des Wismuthjodides erforderlich war.

[2]) Die Reagentien werden aus Jodcadmium resp. Jodzink wie das Kaliumwismuthjodid bereitet.

[3]) Man löst Quecksilberchlorid in Wasser und setzt so viel einer Lösung von Jodkalium hinzu, dass der Anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöst.

[4]) Man löst einige Körnchen Jodkalium in Wasser und setzt ein wenig Jod zu, so dass eine braune Lösung entsteht.

Nicotin.

Das Nicotin, das giftige Alkaloid des Tabaks (*Nicotina Tabacum* und andere Arten der Gattung), ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche, an der Luft bald gelb werdende und nach und nach verharzende Flüssigkeit von schwachem Geruche. Man sagt wohl, dass es nach Tabak rieche, aber was nennt man Tabaksgeruch? Mir hat der Geruch desselben, namentlich in verdünntem Zustande, stets etwas Aetherartiges. Der Geschmack ist brennend scharf.

Es wird leicht von Aether, Weingeist, Amylalkohol, Benzol und Petroleumäther gelöst und ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Die wässerige und weingeistige Lösung färbt Curcumapapier braun.

Es geht bei der Destillation mit Wasser unzersetzt über, für sich destillirt, wird es zum Theil zersetzt; schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft es in nicht unbeträchtlicher Menge.

Mit den Säuren bildet das Nicotin Salze, welche von Wasser (event. angesäuertem) und, abgesehen von dem Acetat, auch von Weingeist, nicht von Aether (Benzol, Petroleumäther, Chloroform und Amylalkohol) gelöst werden. Da die Salze schon beim Abdampfen ihrer Lösung sich unter Verlust von Nicotin zersetzen, so hat das Abdampfen bei möglichst niederer Temperatur zu geschehen. Schüttelt man die wässerige Lösung derselben mit Natronlauge und Aether, so geht das freigemachte Alkaloid in den Aether über und bleibt beim Verdunsten der Aetherlösung als Oeltropfen zurück. Es ist zweckmässig, das Verdunsten an einer warmen Stelle vorgehen zu lassen, z. B. das Schälchen mit der Lösung auf einen warmen Ziegelstein zu stellen [1]). Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so verdichtet sich Wasser in Folge der Verdunstungskälte; es bleibt eine wässerige Flüssigkeit, in welcher ölige Tropfen schwimmen. Man kann auch der Aetherlösung vor dem Verdunsten etwas geschmolzenes Chlorcalcium in Stücken zusetzen, um dem Aether das aufgenommene Wasser zu entziehen. Ebenso nehmen Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol aus der wässerigen Alkaloidlösung, sowie aus einer alkalisch gemachten Lösung eines seiner Salze das Alkaloid auf.

Destillirt man die Salze des Alkaloids mit Natronlauge, so resultirt ein nicotinhaltiges Destillat. Man thut wohl, dem Rückstande, wenn er sehr concentrirt geworden, etwas Wasser zuzusetzen und wieder zu destilliren, um die ganze Menge des Nicotins unzersetzt in das Destillat zu bringen.

Neutralisirt man ein nicotinhaltiges Destillat mit Oxalsäure, so verschwindet der Geruch, und verdampft man, so bleibt oxalsaures Nicotin zurück, neben oxalsaurem Ammon, wenn Ammoniak gleich-

---

[1]) Man erinnere sich dabei, dass der Aether schon bei 35° C. siedet, und dass das Verdunsten unterhalb des Siedepunktes erfolgen muss.

zeitig im Destillate sich befand, was gewöhnlich der Fall ist. Alkohol löst das oxalsaure Nicotin, lässt das oxalsaure Ammon ungelöst (Trennung von Ammoniak). Bei dem Verdampfen der weingeistigen Lösung erhält man das oxalsaure Nicotin in Krystallen.

Wird zur Neutralisation eines nicotinhaltigen Destillates eine andere Säure als Oxalsäure genommen, z. B. Weinsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, so resultirt natürlich das betreffende Salz beim Verdampfen, aber bei der Anwendung von Schwefelsäure kann Verkohlung stattfinden, wenn ein Ueberschuss der Säure vorhanden. Das salzsaure Salz bleibt beim Verdunsten seiner Lösung als eine gelbliche, firnissartige, völlig amorphe Masse zurück, die erst nach längerer Zeit (wahrscheinlich in Folge einer Zersetzung) krystallinisch wird und dann, unter dem Mikroskope betrachtet, quadratische, kreuz- und dolchförmige Massen darstellt (Unterschied von Coniin. Dragendorff und Zalewsky).

Löst man ein Nicotinsalz in Wasser, so bleibt beigemengtes Fett zurück; auch durch Auswaschen mit Aether (oder Petroleumäther, Benzol, Amylalkohol) lässt sich dies entfernen.

Gegen Reagentien verhalten sich Nicotin und Nicotinsalze wie folgt. Goldchlorid bringt in wässeriger Nicotinlösung einen röthlichgelben, im Ueberschuss von Nicotin leicht löslichen Niederschlag hervor, Platinchlorid einen gelben Niederschlag; das Nicotin muss hierzu natürlich völlig frei sein von Ammoniak, also durch hinreichend langes Erwärmen oder durch Auflösen eines Salzes in Weingeist oder durch Schütteln seiner Lösung in Aether, Petroleumäther oder Benzol mit Wasser davon befreit sein. — Die Nicotinlösung fällt neutrales und basisches essigsaures Blei, essigsaures Kupfer, Kobaltchlorür und viele andere Metallsalze. — Giebt man zu Nicotinlösung Jodlösung, so entsteht erst ein gelber Niederschlag, der nach einiger Zeit verschwindet; auf grösseren Zusatz von Jodlösung scheidet sich ein starker kermesbrauner Niederschlag aus (Ammoniak entfärbt Jodlösung). — Gerbstofflösung erzeugt mit Nicotinlösung einen starken weissen Niederschlag.

Eine neutrale Lösung von salzsaurem Nicotin giebt mit Platinchlorid einen röthlichgelben, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen, in Weingeist und Aether unlöslichen Niederschlag von salzsaurem Nicotin-Platinchlorid. Aus einer verdünnten Lösung schiessen ziemlich grosse Prismen an. War das Nicotin ammoniakhaltig, so bildet sich unter den erwähnten Umständen sogleich Platinsalmiak; nach raschem Abfiltriren desselben entsteht dann allmählich die erwähnte Verbindung. In Lösungen, welche in 5000 Thln. 1 Thl. des Alkaloids enthalten, entsteht durch Platinchlorid nur noch eine geringe Trübung (Dragendorff und Zalewsky).

Goldchlorid fällt die neutrale Lösung der Nicotinsalze gelb, flockig, in Salzsäure schwer löslich (in Lösungen von 1 : 10000 entsteht erst

nach einigem Stehen eine schwache Trübung). — Jodlösung fällt kermesbraun; Gerbstofflösung schwach weisslich; Grenze der Fällbarkeit bei 2 : 1000. — Quecksilberchlorid ebenso; Grenze der Fällbarkeit bei 1 : 1000. — Kaliumquecksilberjodid verursacht einen gelblichweissen Niederschlag: bei einer Verdünnung der Alkaloidsalzlösung von 1:15000 entsteht nur noch eine weissliche Trübung. — Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid rufen in sauren Salzlösungen gelbe Niederschläge hervor; durch Phosphormolybdänsäure entsteht bei 1 : 40000 Verdünnung der Alkaloidsalzlösung nur noch eine schwache, durch Kaliumwismuthjodid bei derselben Verdünnung noch eine deutliche Trübung (Dragendorff und Zalewsky[1]).

Setzt man zu einer ätherischen Lösung von Nicotin eine ätherische Lösung von Jod, so scheidet sich zuerst ein braunrothes harziges Oel, welches allmählich krystallinisch wird, ab, und dann krystallisiren aus der Lösung rubinrothe, durchscheinende, im reflectirten Lichte dunkelblau schillernde Nadeln heraus, welche nicht selten 2,5 bis 5 cm lang sind (Roussin'sche Krystalle). Die Reaction ist charakteristisch für Nicotin, erfordert aber leider einen ziemlichen Aufwand an Material. In einer Lösung des Nicotins von 1 : 100 entstanden schon wenige Minuten nach Zusatz eines gleichen Volumens Jodlösung 2,5 cm lange Krystalle. Eine Lösung von 1 : 150 trübte sich Anfangs auf Zusatz der Jodlösung, gab dann den amorphen Niederschlag und nach vier Stunden lange Krystallnadeln. In einer Lösung von 0,08 g Nicotin in 40 g Aether (1 : 500) verursachte die Jodlösung Anfangs keinen Niederschlag, aber nach vier Stunden hatte sich ein krystallinisches Sediment gebildet, dessen einzelne Nadeln 2 bis 5 cm und darüber lang waren (Dragendorff, Zalewsky).

Das Nicotin ist durch seine Flüchtigkeit besonders charakterisirt und deshalb mit dem Coniin zu verwechseln, das sich aber namentlich durch den Geruch, die geringere Löslichkeit in Wasser, sowie durch seine geringere Fällbarkeit und die Krystallisirbarkeit seiner salzsauren Verbindung davon unterscheidet.

In allen Fällen, wo es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen von Nicotin handelt, wird man neben dem Nachweise durch chemische Reagentien auch den physiologischen führen müssen, der um so leichter erbracht werden kann und dessen Bedeutung hier um so grösser ist, als das Nicotin schon in verschwindend kleiner Menge auf einzelne Thiere in äusserst charakteristischer und unverkennbarer Weise toxisch (tetanische Convulsionen, Lähmung des Gehirns und der Athemmuskeln) wirkt und aus Leichentheilen wiederholt flüchtige Basen erhalten worden sind, welche namentlich in Bezug auf ihren Geruch und auch in ihrem chemischen Verhalten Aehnlichkeit mit dem Nicotin zeigten.

---

[1]) Absolute Menge der für die Reactionen angewandten Alkaloidsalzlösung: je $^1/_{10}$ cbcm.

Coniin.

Das Coniin, das giftige Alkaloid des Schierlings (*Conium maculatum*), welches mit gewissen Ptomainen eine noch weiter gehende Aehnlichkeit zeigt als das Nicotin, ist, wie dieses, eine ölige, farblose Flüssigkeit, die an der Luft unter Freiwerden von Ammoniak allmälig braun und dickflüssig wird und sich schliesslich in eine harzige, bitter schmeckende Masse von schwachbasischen Eigenschaften verwandelt. Sein Geruch ist widrig, betäubend, für mich entschieden mäuseharnähnlich, weit stärker und auffallender, als der des Nicotins; der Geschmack ist scharf, widrig. In einer sauerstofffreien Atmosphäre lässt es sich ohne Zersetzung destilliren; bei Luftzutritt destillirt, findet unter Braunfärbung theilweise Zersetzung statt. Trotz seines hohen Siedepunktes verflüchtigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unbeträchtlicher Menge.

Es wird von Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform und auch von Petroleumäther leicht gelöst, aber von Wasser in weit geringerer Menge aufgenommen, als das Nicotin. Beim Schütteln mit nicht zu viel Wasser zertheilt es sich deshalb in Tröpfchen und kommt als eine ölige Haut auf die Oberfläche, und zersetzt man die nicht zu verdünnte Lösung eines seiner Salze mit Natronlauge, so wird die Flüssigkeit milchicht trübe, indem sich das Coniin wie ein ätherisches Oel, in Tröpfchen, ausscheidet, die beim ruhigen Stehen zu einer öligen Schicht an der Oberfläche zusammenlaufen.

Die klare wässerige Lösung des Coniins trübt sich schon bei gelindem Erwärmen, da das Alkaloid in kaltem Wasser reichlicher löslich ist, als in heissem. Dadurch unterscheidet sich dasselbe wesentlich vom Nicotin. Selbst wenn die Lösung nicht ganz klar ist, bemerkt man beim Erwärmen die eintretende starke Trübung ganz deutlich.

Beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Aether, Petroleumäther u. s. w. bleibt es als ölige Tropfen zurück, gelblich gefärbt.

Streicht man seine weingeistige Lösung auf Curcumapapier, so entsteht eine bleibende starke Bräunung, die sich ins Purpurrothe zieht.

Auch die wässerige Lösung der Base zeigt alkalische Reaction [1]).

Es coagulirt das Eiweiss in einer Eiweisslösung. So wird wenigstens behauptet; ich bin zweifelhaft, ob nicht die Trübung durch das Wasser der Lösung bewirkt wird.

Mit Wasser und Säuren zusammengebracht, bildet das Coniin Salze, indem der starke Geruch des Alkaloids verschwindet. Die Lösungen der Salze färben sich an der Luft beim Verdampfen, selbst in gelinder Wärme oder schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich bei Säureüberschuss, roth, dann violett, grün und blau, schliesslich bräun-

---

[1]) Das vollkommen wasser- und ammoniakfreie Alkaloid soll keine alkalische Reaction äussern.

lich, und der Rückstand enthält etwas Ammonsalz. Ein Ueberschuss stärkerer Säuren, z. B. Schwefelsäure, wirkt zerstörend. In Wasser (eventuell saurem) sowie in Weingeist sind die Salze leicht löslich, von Aether werden sie nicht gelöst oder doch nur in sehr geringer Menge. Nach einer Angabe soll schwefelsaures Coniin in Aether etwas löslich sein. Auch in Benzol, Petroleumäther u. a. m. sind die Salze unlöslich. Die Salzlösungen riechen schwach nach Coniin.

Aus den Lösungen der Salze wird das Alkaloid durch Natronlauge in Freiheit gesetzt; es zeigt sich der charakteristische Geruch desselben [1]). Beim Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether, Petroleumäther, Benzol, Chloroform nehmen diese das Coniin auf. Bei der Destillation der wässerigen alkalischen Flüssigkeit geht das Alkaloid mit den Wasserdämpfen über. Neutralisirt man das Destillat mit Oxalsäure (ein Ueberschuss der Säure schadet nicht) und verdampft, so resultirt oxalsaures Coniin, das von Alkohol gelöst wird, während oxalsaures Ammon, wenn es vorhanden, ungelöst bleibt (Befreiung von Ammoniak).

Löst man eine Spur Coniin in einem Uhrschälchen oder auf einem Objectgläschen in einem oder zwei Tropfen concentrirter Salzsäure und lässt die Lösung eintrocknen, so hinterbleibt salzsaures Coniin. Dieses erscheint, unmittelbar nach dem Eindunsten, unter dem Mikroskope bei etwa 180- bis 250maliger Vergrösserung betrachtet, in Gestalt von nadel- oder säulenförmigen, zu Drusen sternförmig zusammengelagerten oder balkengerüstartig in einander gewachsenen, mitunter auch dendritischen, moos- oder schilfartigen Krystallen, welche meistens farblos, selten blassgelblich sind. Enthielt das Coniin Ammoniak, so sind diesen Krystallen solche von Chlorammonium beigemengt, die leicht an ihrem regulären Habitus von den Coniinsalzkrystallen unterschieden werden können. Mittelst des Polarisationsmikroskopes betrachtet, zeigen die Krystalle des salzsauren Coniins — nicht die des Chlorammoniums — ein hübsches Farbenspiel, sie wirken doppeltbrechend. Angehaucht zerfliessen die Krystalle und riechen nach Coniin; beim Stehenlassen im Exsiccator tritt bald wieder Krystallisation ein. Lässt man die Krystalle längere Zeit an der Luft verweilen, so zersetzen sie sich. Unter dem Mikroskope erscheinen sie dann als

[1]) Zalewsky ist der Ansicht, dass der Mäuseharngeruch dem Coniin nicht eigenthümlich sei, sondern von Verunreinigungen, vielleicht auch Zersetzungsproducten des Alkaloids herrühre. Bei Versuchen, dasselbe aus dem Schierlingskraute abzuscheiden, nahm Zalewsky während und nach der Verdunstung der muthmaasslichen Lösung desselben (in Petroleumäther) den eigenthümlichen Geruch in auffallendem Grade wahr, und dennoch gelang es ihm nicht, das Coniin chemisch nachzuweisen. Er hält es für unmöglich, dass die chemisch nicht nachweisbaren Spuren des Alkaloids den so intensiven Geruch bedingen konnten, hauptsächlich weil in Fällen, wo sich das Alkaloid deutlich chemisch nachweisen liess, ein weit schwächerer Geruch und kein Mäuseharngeruch auftrat. Je reiner das Alkaloid ist, um so weniger soll es nach Zalewsky riechen.

würfelförmige oder oktaëdrische oder tetraëdrische, oft kreuz- oder dolchförmige Krystalle, denen ähnlich, die bei der Zersetzung des salzsauren Nicotins entstehen (s. oben). Sie sind meistens in amorphe, gelbliche Massen eingebettet und wirken auf das polarisirte Licht nicht ein (Dragendorff und Zalewsky). Die Schnelligkeit, mit welcher diese Veränderung sich vollzieht, ist von der Dicke der Schicht abhängig, in welcher das salzsaure Coniin auf dem Uhrschälchen oder Objectgläschen aufliegt. Je dünner diese Schicht, um so schneller erfolgt die Umwandelung und umgekehrt. Ich habe in gar nicht sehr dickschichtigen Präparaten, oft noch nach Wochen, normale, doppeltbrechende Krystalle des salzsauren Coniins erkennen können.

Das Coniin und seine Salze verhalten sich gegen die Gruppenreagentien qualitativ im Wesentlichen völlig gleich dem Nicotin und den Nicotinsalzen; aber die Coniinniederschläge sind im Allgemeinen viel leichter löslich, als die entsprechenden Nicotinniederschläge. Aus diesem Grunde werden bei Verdünnungen, wo Lösungen von Nicotin und Nicotinsalzen noch durch Reagentien deutlich gefällt werden, durch dieselben Reagentien in Coniin- oder Coniinsalzlösungen keine Fällungen mehr hervorgebracht (Dragendorff und Zalewsky); eine für die Unterscheidung beider Alkaloide um so wichtigere Thatsache, als ein charakteristisches Reagens für Coniin noch fehlt. Namentlich gross sind die Differenzen in der Fällbarkeit gegenüber Goldchlorid und Platinchlorid.

In Goldchloridlösung erzeugt das Coniin oder eine concentrirte Salzlösung desselben einen gelben Niederschlag; derselbe ist heller gefärbt, als der mit Nicotin entstehende. Auch Platinchlorid- und Quecksilberchloridlösungen werden durch Coniinlösungen gefällt. Bei den Reactionen ist natürlich auf Abwesenheit von Ammoniak zu sehen. Der Quecksilberchloridniederschlag ist weiss. Für diese Reagentien liegt die Grenze der deutlichen Reaction unter $^1/_{100}$ Verdünnung der Alkaloidlösung [1]); bei dieser Verdünnung giebt nur Platinchlorid noch eine spurenhafte Trübung, und auch diese nur in völlig neutraler Lösung, während Goldchlorid noch in einer 1 : 10000 verdünnten Lösung von Nicotin, nach einiger Zeit, und Platinchlorid darin noch bei einer Verdünnung von 1 : 5000 eine Trübung hervorruft (s. oben)!!

Kaliumwismuthjodid bringt einen orangerothen, auch beim Stehen amorph bleibenden Niederschlag hervor. Die Grenze der Reaction liegt unter $^1/_{6000}$ Verdünnung der schwefelsauren Coniinlösung.

Phosphormolybdänsäure erzeugt einen amorphen, gelblichen Niederschlag; bei $^1/_{6000}$ Verdünnung der schwefelsauren Coniinlösung ist die Reaction kaum noch sicher wahrzunehmen.

Kaliumquecksilberjodid ruft einen weisslichen Niederschlag hervor;

[1]) Diese, wie die folgenden Angaben, beziehen sich auf je $^1/_{10}$ cbcm Alkaloidsalzlösung (S. 56, Anm.).

die Reaction erreicht in neutraler wässeriger Lösung ihre Grenze bei $^1/_{1000}$ Verdünnung. In schwefelsäurehaltiger Lösung liegt die Grenze schon bei $^1/_{800}$ Verdünnung.

Gerbsäure giebt eine weissliche Fällung. Bei $^1/_{100}$ Verdünnung der Coniinlösung entsteht nur noch eine schwache Trübung.

Giebt man zu Coniin, das in Wasser gelöst ist, Jodlösung, so entsteht eine kermesbraune Fällung. Bei geringer Menge der Jodlösung entsteht eine schwefelgelbe Trübung, und die Flüssigkeit entfärbt sich bald. Die Empfindlichkeit der Reaction ist sehr bedeutend. In Lösungen von $^1/_{8000}$ tritt dieselbe noch sehr deutlich ein, und ihre Grenze liegt über $^1/_{10000}$ (Dragendorff und Zalewsky).

Giesst man zu mit Wasser vermischtem Coniin nach und nach Chlorwasser, so soll eine weisse Trübung entstehen. Ich habe die Reaction nicht immer erhalten können.

Für die Identificirung des Coniins in toxikologischen Fällen ist auch die physiologische Wirkung desselben, Lähmung der peripherischen Nerven, von Wichtigkeit.

Aconitin.

Das im Handel als deutsches Aconitin bezeichnete Präparat ist ein wechselndes Gemenge von denjenigen Basen, welche in den Knollen des Sturmhuts (*Aconitum Napellus*) enthalten sind, dem Aconitin, dem Pseudoaconitin, dem Pikroaconitin, dem Napellin, sowie von Producten, die sich aus diesen leicht zersetzbaren Körpern bei der Darstellung des Präparates stets in geringerer oder grösserer Menge bilden. Die Wirksamkeit desselben hängt wesentlich von seinem Gehalte an Aconitin ab, einem in hohem Grade giftigen, Herzstillstand, Hemmung der Blutcirculation und Lähmung der Nervenendigungen hervorrufenden Alkaloide.

Das sogenannte deutsche Aconitin ist ein weisses oder gelblichweisses, unkrystallinisches Pulver von bitterem, hintennach scharfem, im Schlunde kratzendem Geschmack. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich; in siedendem Wasser backt es zunächst zu einer bräunlichen, harzartigen Masse zusammen, welche sich allmählich in 50 bis 80 Theilen des Lösungsmittels auflöst; Alkohol löst es leicht. Aus sauren Lösungen geht es in Spuren nur in Chloroform, nicht in Aether, Benzol u. a. m. über. Aus alkalischer Flüssigkeit wird es aber leicht von Aether u. s. w. aufgenommen und bleibt beim Verdunsten derselben amorph zurück.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnet sich durch Empfindlichkeit gegen Aconitin vor allen eine Lösung von Jod in Jodwasserstoff (bis zu gelbbräunlicher Färbung verdünnt), dann namentlich Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Gerbsäure und Goldchlorid aus; Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Pikrinsäure zeigen das Alkaloid erst in concentrirterer Lösung an.

Concentrirte Schwefelsäure löst das deutsche Aconitin sofort mit gelber Farbe auf, ganz allmählich (in 2 bis 4 Stunden) geht die Farbe in Gelbroth und dann durch Rothbraun in ein schönes Violettroth (Digitalisroth) über, welches sich lange hält (Dragendorff).

Löst man Aconitin in wässeriger Phosphorsäure und verdampft die Lösung, so zeigt sich bei einer gewissen Concentration eine mehr oder minder intensive, violette Färbung (Herbst). Der Versuch muss mit grosser Vorsicht ausgeführt werden. Man übergiesst das Alkaloid in einem Schälchen mit der Phosphorsäure (1 bis 2 cbcm officineller Säure) und hält das Schälchen mit der linken Hand über eine sehr kleine Flamme. Durch fortwährendes Bewegen des Schälchens befördert man die Verdampfung. Sobald sich ein röthlicher oder bräunlicher Anflug oben im Schälchen zu zeigen anfängt, hält man dasselbe höher, so dass die Verdampfung langsam fortschreitet, und rührt nun mit einem Stäbchen fortwährend, bis sich die violette Färbung zeigt (J. Otto). Weit einfacher und sicherer lassen sich die Erscheinungen hervorrufen, wenn man die Lösung des Alkaloids in der Säure im Wasserbade eindampft. Delphinin und Digitalin geben eine ähnliche Reaction, demungeachtet ist dieselbe als Erkennungsmittel des Aconitins brauchbar, da dies mit Schwefelsäure und Bromwasser keine Reaction giebt. Digitalin geht überdies aus sauren Lösungen in Aether und Benzol über, Aconitin nicht. Macht man den Versuch mit verdünnter Schwefelsäure, anstatt mit Phosphorsäure, in ganz gleicher Weise, so kommt dieselbe Färbung zum Vorschein, aber Phosphorsäure ist vorzuziehen, weil Schwefelsäure mit noch mehreren Alkaloiden die Färbung giebt.

Löst man Aconitin in einem Tropfen essigsäurehaltigen Wassers in einem Uhrschälchen, fügt ein Körnchen Jodkalium hinzu und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so krystallisirt aus derselben Jodwasserstoffaconitin heraus. Betrachtet man den Verdunstungsrückstand (nöthigenfalls nach Abspülen mit einem Tropfen Wasser, zur Entfernung des überschüssigen Jodkaliums) unter dem Mikroskope, so erblickt man nach Jürgens, von dem diese sehr empfindliche und charakteristische Reaction herrührt, scheinbar rhombische, tafelförmige Krystalle, an den spitzen Kanten abgestumpft und mitunter schief kreuzförmig durchwachsen.

Das reine Aconitin, welches bei 184° C. schmelzende, tafelförmige Krystalle bildet [1]), zeigt nur die letztere, Jürgens'sche Reaction. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es ohne Färbung auf, und auch bei vorsichtigem Erhitzen der Base mit Phosphorsäure tritt entweder keine oder nur eine höchst schwache röthliche Färbung ein. Ebenso zeigt die wässerige Lösung derselben keinen bitteren, sondern nur einen

[1]) Das von Merck bezogene Präparat stellte ein weisses, kleinkrystallinisches Pulver dar, welches bei 190 bis 191° C. schmolz.

äusserst scharfen, anhaltend brennenden Geschmack. Der intensiv bittere Geschmack des sogenannten deutschen Aconitins wird nämlich durch seinen Gehalt an Pikroaconitin bedingt. Gegen Lösungsmittel und gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält sich dagegen das reine Aconitin ähnlich dem „deutschen". Aus seinen Lösungen, z. B. in Aether, bleibt das Alkaloid krystallisirt zurück. [Von den Salzen des Aconitins sind das salzsaure und salpetersaure krystallisirbar. Das Golddoppelsalz ist amorph [1]).

Wesentlich verschieden von dem sogen. deutschen Aconitin ist ein Präparat, welches in England aus den Knollen einer in Nepal einheimischen Aconitart (*Aconitum ferox*) dargestellt [2]) und im Handel gewöhnlich als englisches Aconitin bezeichnet wird. Es enthält als wesentlichen Bestandtheil das äusserst giftige Pseudoaconitin [3]), neben Pseudoaconin, kleinen Mengen von Aconitin u. a. m., ist ein feines, schmutzig-weisses oder gelbliches Pulver, welches anhaltend brennend, aber nicht bitter schmeckt, sich gegen Lösungsmittel und auch gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien wie das „deutsche" verhält, sich aber von diesem, ausser durch seine Wirkungsweise, dadurch unterscheidet, dass es die Schwefelsäure- und auch die Phosphorsäure-Reaction nicht giebt [4]). Die Lösung in Schwefelsäure soll, mit einigen Tropfen Vanadinschwefelsäure [5]) erwärmt, zum weiteren Unterschiede vom deutschen Aconitin, sich rothviolett färben. Raucht man in einem Schälchen über einer kleinen Menge des englischen Aconitins einige Tropfen rauchender Salpetersäure im Wasserbade ab,

---

[1]) Bezüglich seiner Reinheit und Wirksamkeit kommt unter den Aconitinen des Handels das sogenannte *Aconitine pure* oder *A. crystallisé* von Duquesnel der reinen Base am nächsten. Ein durch Merck bezogenes derartiges Präparat bestand aus dem Nitrat der Base und bildete grosse, glasglänzende Krystalle, die keinen oder höchstens einen schnell vorübergehenden bitteren Geschmack zeigten, hintennach aber anhaltend scharf, kratzend schmeckten und bei ungefähr 185° C., anscheinend unter Zersetzung, schmolzen. In Schwefelsäure löste es sich ohne Färbung auf, ebenso nahm die Lösung in Phosphorsäure beim Verdampfen keine Färbung an. Das „französische Aconitin" (von Hottot u. Liégois) soll fast in all und jeder Beziehung identisch mit gutem deutschen Präparate sein.

[2]) Nicht immer! — Es werden — leider! — aus England unter obiger Bezeichnung auch aus *Aconitum Napellus* dargestellte und unserem deutschen Aconitin mehr oder weniger entsprechende Präparate zu uns gebracht.

[3]) Nepalin von Flückiger, Napellin von Wiggers. Nach Mandelin sind Aconitin und Pseudoaconitin die stärksten aller bis jetzt bekannten Gifte und pharmakologisch identisch. Die dosis letalis für einen normalen Menschen beträgt nach ihm beiläufig nur 3 mg.

[4]) Ein Präparat, welches ich gelegentlich der Bearbeitung der letzten Auflage dieses Buches, wie das Duquesnel'sche Präparat, von Merck bezogen habe, löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Färbung auf; die Färbung veränderte sich beim Stehen der Lösung nicht. Beim Erwärmen mit Phosphorsäure trat schmutzig-hellgraue Färbung ein, die schliesslich in ein dunkles Grau überging.

[5]) Lösung von 1 Thl. vanadinsaurem Ammon in 200 Thln. reiner Schwefelsäure. (Mandelin'sches Reagens).

so ergiebt sich ein gelber Rückstand, der beim Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge (1 : 10) sich schön purpurroth färbt. Deutsches Aconitin liefert auch diese Reaction nicht. Fast ebenso verhält sich das reine Pseudoaconitin, welches bei 104 bis 105° C. schmelzende Krystalle bildet, die in Wasser sich nur wenig lösen, in Alkohol und Aether leicht, und zwar noch leichter löslich sind, als die des Aconitins. Die bei der Jürgens'schen Reaction (s. o.) sich aus Pseudoaconitin oder englischem Aconitin bildenden Krystalle des jodwasserstoffsauren Salzes sollen sich von denen der entsprechenden Aconitinverbindung dadurch unterscheiden, dass sie als häufig zu Drusen vereinigte Nadeln unter dem Mikroskope erscheinen. Von den einfachen Salzen des Pseudoaconitins ist nur das salpetersaure krystallisirbar; von den Doppelsalzen scheidet sich das Goldsalz aus verdünnter Lösung deutlich krystallinisch aus.

Die geringe Widerstandsfähigkeit des Aconitins und der anderen Aconitbasen gegen verdünnte Mineralsäuren und Basen lassen es angezeigt erscheinen, bei directen Untersuchungen auf solche jene Agentien thunlichst zu vermeiden, die nach der Stas-Otto'schen Methode sich ergebende weinsaure Lösung mit Natriumbicarbonat, nicht mit Kalilauge, behufs der weiteren Behandlung mit Aether, alkalisch zu machen.

Atropin.

Die Hauptmenge der in den verschiedenen Theilen der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*), sowie des Stechapfels (*Datura Stramonium*) sich findenden giftigen Alkaloide bildet nicht das Atropin (*Daturin*), wie man bis vor Kurzem angenommen hat, sondern das isomere Hyoscyamin, welches bei der Darstellung der Alkaloide aus den Theilen jener Pflanzen durch moleculare Umlagerung in Atropin sich verwandelt. Mehrjährige frische Belladonnawurzel enthält jedoch präformirt Atropin neben Hyoscyamin. Ob in den Samen des Bilsenkrautes (*Hyoscyamus niger*) und in anderen Pflanzen, z. B. dem Kraute der verschiedenen Scopaliaarten, Atropin praeexistirt, steht noch dahin. Das Atropin findet in Gestalt seiner Salze als Mydriaticum (pupillenerweiterndes Mittel) in der Augenheilkunde Verwendung. Es krystallisirt in durchscheinenden, glänzenden, säulenförmigen, spiessigen oder nadelförmigen, bei 115 bis 115,5° C. schmelzenden Krystallen, besitzt einen sehr unangenehm bitteren, lange anhaltenden Geschmack und unterscheidet sich von der Mehrzahl der Alkaloide durch stärkere basische Eigenschaften. Es röthet z. B. Phenolphtaleïnpapier (Flückiger) und fällt aus alkoholischer Sublimatlösung beim Erwärmen Quecksilberoxyd (Gerrard, Schweissinger). In kaltem Wasser ist es kaum löslich, von kochendem Wasser wird es etwas mehr aufgelöst, in säurehaltigem Wasser ist es leicht löslich. Sehr leicht löst es sich in Alkohol,

Chloroform und Amylalkohol, weniger in Aether und Benzol, kaum in Petroleumäther. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt es vor seiner Lösung und verflüchtigt sich beim Sieden derselben (auch seiner Salzlösungen) in geringer Menge mit den Wasserdämpfen. Aether entzieht es schon seiner sauren Lösung in Spuren. Nach Zusatz von Soda geht es leicht in Aether, Benzol u. a. m. über und bleibt beim Verdunsten seiner Lösung oft, namentlich leicht aus der Lösung in Benzol, krystallinisch zurück.

Platinchlorid und Pikrinsäure erzeugen in je 0,5 cbcm einer 1 : 1000 enthaltenden salzsauren Lösung des Alkaloids keine Fällungen mehr; bei einer Verdünnung von 1 : 100 scheiden sich auf Zusatz von Platinchlorid allmählich monokline Krystalle, auf Zusatz von überschüssiger Pikrinsäure gelbe Blättchen ab. Goldchlorid, Kaliumquecksilberjodid und Phosphorwolframsäure bewirken noch in einer Verdünnung von 1 : 1000, Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure noch in einer solchen von 1 : 10000 Fällungen.

Concentrirte Schwefelsäure löst Atropin ohne Färbung auf; beim Erwärmen tritt Braunfärbung ein.

Erhitzt man einige Milligramm Atropin oder Atropinsalz in einem Reagensröhrchen über einer kleinen Flamme vorsichtig bis zum Auftreten weisser Nebel, so zeigt sich nach Reuss sehr deutlich ein Geruch, der entschieden an blühende Orchideen erinnert und dem der Blüthen von *Gymnadenia conospea* am nächsten kommen soll. Wird dann etwa 1 cbcm concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, die Lösung bis zur eintretenden Bräunung erwärmt und hierauf sofort mit etwa 2 cbcm Wasser verdünnt, so entwickelt sich, während des Aufschäumens der Flüssigkeit, ein angenehmer, aber nicht eben intensiver, süsslicher, an Schlehenblüthen (nach Reuss zugleich an frischen Honig) erinnernder Geruch. Fügt man endlich zu der heissen Mischung ein Körnchen Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat, so tritt ein etwas anderer lieblicher Duft auf, welcher am meisten an die Blüthen von *Spiraea ulmaria* (Pfeiffer) erinnert und schliesslich, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, einem unverkennbaren Geruche nach Bittermandelöl Platz macht. Sehr schön tritt auch der zuerst von Guglielmo beobachtete Blumenduft hervor, wenn man das Alkaloid auf einige Krystalle von Chromsäure bringt und ganz gelinde so lange erwärmt, bis sich grünes Chromoxyd zu bilden anfängt (Brunner).

Eine bemerkenswerthe Reaction auf Atropin hat Vitali angegeben. Löst man das Alkaloid in einem Porzellanschälchen in einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade ein und übergiesst den ungefärbten und erkalteten Rückstand mit einigen Tropfen einer zehnprocentigen Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol, so tritt sofort eine prachtvoll violette Färbung ein, die bald in ein schönes Kirschroth übergeht. Die Reaction, welche noch von 0,000001 g! Atropinsulfat hervorgerufen werden soll, ist fast specifisch, da sie, ab-

gesehen von dem Hyoscyamin, Scopolamin (Hyoscin) und Homatropin, kaum von einem der bekannteren Alkaloide völlig getheilt wird [1]).

Bei Untersuchungen auf Atropin hat man zu berücksichtigen, dass sich dasselbe (selbst aus seinen Salzlösungen) mit Wasser- und Alkoholdämpfen verflüchtigen kann und überhaupt eine chemischen Agentien (z. B. starken Basen) gegenüber ziemlich empfindliche Substanz ist.

Das Atropin und seine Salze erweitern, wie schon gesagt, die Pupille ausserordentlich, rufen Mydriasis hervor, wenn sie in Lösungen dem Auge applicirt werden. Diese physiologische Reaction ist in toxikologischen Fällen zur Constatirung des Alkaloids von der grössten Bedeutung, da der Nachweis desselben auf chemischem Wege nicht völlig sicher geliefert werden kann. Man stellt den Versuch am besten an einer Katze an. Die Pupillenerweiterung soll nach Donders noch durch einen Tropfen einer 1 : 130000 verdünnten Lösung hervorgerufen werden.

Hyoscyamin.

Das mit dem Atropin isomere und wie dieses in die interessante und wichtige Kategorie der Tropeïne gehörende Hyoscyamin ist das giftige Alkaloid des Bilsenkrautes (*Hyoscyamus niger*), in dessen Blättern und Samen es sich neben einer schwer krystallisirbaren Base, dem Scopolamin (Hyoscin), und vielleicht auch neben Atropin findet. Es kommt ferner in den Blättern einer australischen Pflanze, der *Duboisia myoporoides* (Duboisin), vor, sowie in der Belladonnawurzel und in dem Stechapfelsamen. Es krystallisirt in seideglänzenden, Phenolphtaleïnpapier röthenden Nadeln, aber schwieriger als Atropin und in weniger compacten Krystallen als dieses, von dem es sich auch durch seinen niedrigeren, bei 108,5° C. gelegenen Schmelzpunkt, sowie durch grössere Löslichkeit in Wasser und verdünntem Alkohol unterscheidet. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich bisweilen als

---

[1]) Nach Orisi soll bei gleicher Behandlung Strychnin eine schön rothe, Brucin eine grünliche Färbung geben. Ich erhielt, abweichend von diesen Angaben, bei der Behandlung jenes Alkaloids mit Salpetersäure einen gelben Rückstand, der sich in alkoholischer Kalilauge mit rothbrauner Farbe auflöste, wie auch der braungelbe Rückstand, der sich bei dem Abdampfen der Lösung des Brucins in der Säure ergab, ungefähr mit derselben Farbe von der Kalilösung aufgenommen wurde. Weit mehr stellt sich, wie Beckmann gefunden hat, in dieser Beziehung das Veratrin dem Atropin an die Seite. Es stehen jedoch die Veratrinfärbungen hinter denen des Atropins an Intensität zurück, treten auch nicht so schnell auf und zeigen eine Beimischung von mehr Roth, bisweilen auch von etwas Braun. Eine Verwechselung des Veratrins mit dem Atropin ist aber trotz des beregten ähnlichen Verhaltens kaum jemals denkbar, da wir für das erstere Alkaloid eine ganze Anzahl von unterscheidenden Reactionen besitzen (s. u.). Auch das Aconitin verhält sich bei der Vitali'schen Reaction dem Atropin ähnlich (siehe oben).

Gallerte ab. Beim Erhitzen in Wasser schmilzt es vor seiner Lösung. Aether und Chloroform lösen es leicht, ebenso säurehaltiges Wasser; in Benzol geht die Lösung etwas schwieriger vor sich. Die einfachen Salze der Base krystallisiren der Mehrzahl nach nicht. Das von Merck in den Handel gebrachte Alkaloid besteht aus schneeweissen, leichten Würfelchen, die sich unter dem Mikroskope als Aggregate sehr feiner Nadeln darstellen, welche bei 103 bis 106° C. schmelzen.

In seinem Verhalten gegen Reagentien gleicht das Hyoscyamin fast in jeder Hinsicht dem Atropin, mit welchem es, wie schon gesagt, isomer ist, und in das es leicht übergeht. Beim vorsichtigen Erhitzen im Glasröhrchen bis zum Auftreten weisser Nebel zeigt sich Geruch nach Orchideen, wie bei dem Atropin unter gleichen Bedingungen, und nimmt man das Alkaloid in Schwefelsäure auf, erhitzt bis zur beginnenden Braunfärbung und verdünnt schnell mit Wasser, so tritt derselbe liebliche Blumenduft auf, wie bei gleicher Behandlung des Atropins; wird schliesslich der Flüssigkeit ein Körnchen rothes chromsaures Kalium hinzugefügt, so entsteht, wiederum ganz wie beim Atropin, Bittermandelölgeruch. Ebenso verhält sich der nach Behandlung des Hyoscyamins mit rauchender Salpetersäure bleibende Rückstand gegen alkoholische Kalilauge völlig gleich dem Rückstande, welcher beim Eindunsten einer Lösung des Atropins in jener Säure erhalten wird. Jedoch sind beide Basen durch ihre Platindoppelsalze und namentlich durch ihre Golddoppelsalze zu unterscheiden. Aus der salzsauren Alkaloidlösung fällt Goldchlorid sowohl das Atropin-, als auch das Hyoscyamin-Doppelsalz zunächst in Gestalt eines öligen oder harzigen, aber bald krystallinisch erstarrenden Niederschlages. Aus heiss gesättigter wässeriger Lösung krystallisirt nun das Hyoscyaminsalz beim Erkalten sofort, ohne dass die Lösung sich vorher trübt, in grossen, goldgelben, stark glänzenden Blättern, welche in reinem, trocknem Zustande bei 159 bis 160° C., in kochendem Wasser nicht schmelzen; ihre wässerige Lösung wird weder beim Kochen noch bei längerem Stehen am Licht reducirt. Die heiss gesättigte wässerige Lösung des entsprechenden Atropinsalzes hingegen trübt sich beim Erkalten und scheidet erst nach einiger Zeit kleine Krystalle von unbestimmter Form und meist zu Warzen vereinigt aus. Nach dem Trocknen ist das Salz ein völlig glanzloses, gelbes, zwischen 135 und 137° C. schmelzendes Pulver. Dasselbe schmilzt auch unter kochendem Wasser, und seine wässerige Lösung wird beim längeren Stehen am Licht oder beim Erhitzen (bei Abwesenheit freier Salzsäure) theilweise reducirt. Das Platindoppelsalz des Hyoscyamins krystallisirt in triklinen, das des Atropins in monoklinen Formen (Ladenburg).

In der Wirkungsweise als Mydriaticum unterscheidet sich das Hyoscyamin nicht wesentlich von dem Atropin, und wie bei diesem Alkaloide, so ist auch bei jenem in toxikologischen Fällen das physiologische Experiment zum Nachweise zu benutzen.

Scopolamin (Hyoscin).

Diese Base, welche in naher Beziehung zu dem Atropin und Hyoscyamin steht, ist in den Mutterlaugen, die sich bei der Darstellung des Hyoscyamins aus Bilsenkraut und aus Stechapfelsamen ergeben, enthalten und kommt ausserdem in beträchtlicher Menge in gewissen Sorten von Duboisiablättern, sowie in sehr geringer Menge in der Wurzel von Atropa Belladonna vor.

Aus seiner Lösung in Chloroform bleibt das Alkaloid als zäher, schwer krystallisirbarer Syrup zurück. Aus Aether lässt es sich in compacten, farblosen, bei 59° C. schmelzenden Krystallen erhalten.

Hinsichtlich seiner Reactionen gleicht das Alkaloid, dessen mydriatische Wirkung mindestens so stark wie die des Atropins ist, dem Atropin und Hyoscyamin.

Der Neudruck des Deutschen Arzneibuches (3. Auflage) hat das bromwasserstoffsaure Scopolamin in den officiellen Arzneischatz eingestellt [1]).

Homatropin (Oxytoluyltropeïn).

Diese Base, das Tropeïn der Mandelsäure, findet sich nicht im Pflanzenreiche, wird nur künstlich, nach Ladenburg, aus mandelsaurem Tropin durch Erhitzen mit Salzsäure dargestellt. Auch sie gehört in die Kategorie der mydriatisch wirkenden Alkaloide. Während jedoch die durch Atropin verursachte Pupillenerweiterung etwa 8 Tage anhält, geht die durch Homatropin hervorgerufene schon in 12 bis 24 Stunden vorüber.

Die Base bleibt aus Chloroform als schwer krystallisirbares Oel zurück. Die Krystalle derselben stellen hygroskopische, bei 93,5 bis 98,5° C. schmelzende Prismen dar; Homatropin verhält sich gegen Reagentien wie die anderen Mydriatica. Bei der Vitali'schen Reaction liefert es ein Violett, welches etwas weniger beständig ist als das durch Atropin erzeugte. Auch das Homatropin hat als bromwasserstoffsaures Salz Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch gefunden.

Wird bei einer forensischen Untersuchung ein pupillenerweiterndes Alkaloid aufgefunden, so dürfte in der Regel die weitere Frage, ob Atropin oder eins der anderen besprochenen Alkaloide vorliege, chemisch nicht lösbar sein, Mangels unterscheidender Reactionen, die sich mit kleinen Mengen der Verbindungen anstellen lassen.

Cocaïn.

Diese Base ist der wirksame Bestandtheil der von jeher in Südamerika als Genuss- und Heilmittel angewandten Cocablätter, von *Erythroxylon Coca*. Sie findet als örtliches Anaestheticum seit einiger Zeit medicinische Anwendung; ihre missbräuchliche Benutzung erzeugt

[1]) Die von Ladenburg als Hyoscin bezeichnete, mit dem Atropin und Hyoscyamin isomere Base scheint nicht zu existiren. E. Schmidt konnte sie weder aus Hyoscyaminsamen, noch aus Scopaliawurzel isoliren. Das Hyoscin Ladenburgs wird unreines Scopolamin gewesen sein. Das von Merck bezogene Hyoscin stellte gleich seinem Scopolamin eine terpentinähnliche Masse dar. Beide Präparate unterschieden sich reactionell nicht, wie die aus derselben Quelle entnommenen, äusserlich wiederum ähnlichen bromwasserstoffsauren Salze der beiden Basen.

chronische, dem Morphinismus vergleichbare Vergiftungserscheinungen (Cocaïnismus).

Cocaïn stellt farblose, grosse, alkalisch reagirende Prismen dar, die bei 98° schmelzen, bitterlich schmecken und die Zungennerven vorübergehend betäuben. Sie lösen sich in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht. Von den Salzen der Base hat namentlich das salzsaure medicinische Verwerthung gefunden. Seine nicht zu verdünnte Lösung giebt mit Alkalien einen Niederschlag der freien Base, die aus der alkalischen Flüssigkeit leicht von Aether, Petroleumäther, Benzol und Chloroform aufgenommen wird.

Mit den allgemeinen Alkaloidreagentien giebt das Cocaïn noch in stark verdünnter Lösung Niederschläge, namentlich mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Quecksilberjodidjodkalium, demnächst mit Goldchlorid, Wismuthjodidjodkalium u. a. m.

Die Farbenreactionen des Cocaïns lassen leider zu wünschen übrig.

Fügt man 2 bis 3 Tropfen einer 5 procentigen Lösung von Palladiumchlorür zu dem Gemische einiger Tropfen Cocaïnlösung mit einigen Cubikcentimetern Chlorwasser, so entsteht ein schön zinnoberrother Niederschlag, der sich nicht in Alkohol und Aether, aber in Natriumthiosulfat löst (Geithner).

Fünfprocentige Chromsäurelösung, tropfenweise zu einer Lösung von salzsaurem Cocaïn gesetzt, giebt einen deutlichen, sich allerdings sofort wieder lösenden Niederschlag, der aber nach einiger Zeit, schneller nach Zusatz von concentrirter Salzsäure, als krystallinisches, orangefarbenes Cocaïnchromat wiederkehrt. Erwärmt man die erstere Mischung vor dem Zusatz von Salzsäure, so färbt sie sich grün und entwickelt Dämpfe von Benzoësäure (Mezger, Schaerges).

Wird eine concentrirte, wässerige Lösung des salzsauren Cocaïns tropfenweise mit Kaliumpermanganat (1 : 100) versetzt, so entstehen violette kleine Krystalle des Permanganates der Base. Noch in einer Lösung von 1 : 1000 soll der violettrothe Niederschlag zum Vorschein kommen [1]).

Erwärmt man einige Krystalle von Cocaïn in einem Reagensgläschen mit concentrirter Schwefelsäure, so lösen sie sich farblos und entwickeln Dämpfe von Benzoësäure, die sich an den oberen kalten Wandungen des Röhrchens zu einem Sublimate verdichten. Dabei tritt ein eigenthümlicher, angenehmer Geruch auf, aber verschieden von dem, den unter ähnlichen Bedingungen das Atropin giebt (Methylbenzoat?).

Zur unzweifelhaften Erkennung des Cocaïns wird man sich des physiologischen Versuchs bedienen müssen, des Nachweises der eigenthümlichen Anaesthesie, welche es auf einzelne Körpertheile ausübt. Es wirkt auch häufig pupillenerweiternd auf das Auge, ist aber chemisch so unterschieden von dem Atropin und den anderen eigentlichen Mydriaticis, dass Verwechselungen mit diesen kaum denkbar sind.

---

[1]) In unreinen Cocaïnsalzlösungen scheidet sich häufig schwarzes Manganhyperoxydhydrat aus.

Colchicin.

Das Colchicin ist der giftige, alkaloidische Bestandtheil der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*). Das Colchicin des Handels bildet eine gelblich weisse oder gelbe, amorphe, pulverige Masse, die nicht krystallisirt erhalten werden kann, am Lichte sich dunkler färbt, anhaltend bitter schmeckt und bei 145° C. schmilzt. Es löst sich schon in kaltem Wasser sehr leicht; sehr kleine Mengen färben verhältnissmässig grosse Mengen Wasser schön gelb; durch Zusatz starker Mineralsäuren wird die Färbung intensiver. Es ist auch in Weingeist, Benzol und Chloroform leicht löslich, aber nicht sehr löslich in Aether, fast unlöslich in Petroleumäther. Beim Verdunsten seiner Lösungen bleibt ein gelber, amorpher Rückstand.

Verdünnte Säuren lösen das Colchicin, wie Wasser, mit gelber Farbe. Den Lösungen, auch wenn sie sauer reagiren, wird, abweichend von der überwiegenden Mehrzahl der Alkaloide, durch Schütteln mit Aether, noch leichter durch Chloroform, nicht aber durch Benzol oder Petroleumäther, das Colchicin entzogen. Auch Amylalkohol entzieht es schon seiner sauren Lösung. Wahrscheinlich ist es eine so schwache Base, dass es, wenigstens in Lösungen, nicht von Säuren gebunden wird. Es geht auch aus alkalischen Lösungen in Aether u. s. w., aber in geringerer Menge als aus sauren Lösungen über [1]). Petroleumäther nimmt es weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung auf.

Die Reinigung des aus den genannten Lösungsmitteln zurückgebliebenen Alkaloids lässt sich leicht so bewirken, dass man es in Wasser aufnimmt, durch Gerbsäure fällt, den Niederschlag nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch feuchtes Bleioxyd zerlegt und die Masse dann von Neuem mit Alkohol oder mit Aether oder Chloroform auszieht (Dannenberg).

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien sind namentlich Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid und Goldchlorid durch Empfindlichkeit gegen Colchicinlösungen ausgezeichnet; Platinchlorid, Kaliumquecksilberjodid u. a. m. rufen erst in concentrirten Lösungen Fällungen hervor.

Giesst man auf Colchicin in einem Porzellanschälchen ein Paar Tropfen sehr concentrirter Salpetersäure (von mindestens 1,4 bis 1,38 spec. Gewicht), so zeigt sich eine eigenthümliche violette Färbung. Die Färbung ist nicht eben schön; sie wird bald und beim Umrühren braunroth. Bei sehr kleinen Mengen des Alkaloids (noch bei $^1/_3$ mg) zeigt

[1]) Es hat uns nie gelingen wollen, die saure oder alkalische Lösung durch Behandeln mit Aether vollständig von dem Alkaloide zu befreien. Hat man die saure Lösung noch so oft mit Aether geschüttelt und macht man sie dann alkalisch, so wird sie tiefer gelb und giebt an Aether Colchicin ab. Was aus der sauren und was aus der alkalischen Lösung in Aether übergeht, verhält sich gleich. Digitalin verhält sich ähnlich (siehe unten).

sich die Färbung am charakteristischsten, wenn man die Tropfen Salpetersäure vom Rande des Schälchens auffliessen lässt und nicht umrührt. Bei höchst concentrirter Säure (Hydrat) ist die Färbung blau violett. Wendet man Salpetersäure an, die nicht sehr concentrirt ist, so löst sich das Colchicin darin mit gelber Farbe; lässt man dann concentrirte Schwefelsäure vom Rande des Schälchens in die gelbe Lösung fliessen, so kommt um die Säure herum eine schwache, aber rein violette Färbung vorübergehend zum Vorschein. Verdünnt man die durch Aufgiessen von concentrirter Salpetersäure erhaltene braun-violette Flüssigkeit mit Wasser, so wird sie hellgelb, und macht man sie hierauf mit Alkalilauge alkalisch, so stellt sich eine prächtig orangegelbe oder orangerothe Färbung ein (Kubel). Die kleinsten Mengen des Alkaloids sind so mit grösster Sicherheit zu erkennen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Colchicin mit intensiv gelber Farbe auf; auf Zusatz einer sehr geringen Menge von Salpetersäure färbt sich die Lösnng braun-violett, dann violett und schliesslich durch Violett-Braun wieder gelb.

Kocht man die Lösung des Colchicins in rauchender Salzsäure mit einigen Tropfen Eisenchlorid stark, so erhält man beim Erkalten eine schwarzgraue, trübe Flüssigkeit. Diese wird beim Verdünnen mit Wasser olivengrün und giebt beim Schütteln mit Chloroform an dieses einen granatrothen oder gelbbraunen Farbstoff ab.

Chlorwasser bringt in der wässerigen Lösung des Colchicins einen gelben Niederschlag hervor, der sich in Ammoniak mit orangegelber Farbe auflöst.

Gegen Fäulniss thierischer Substanz, wie auch gegen saure Gährung ist das Colchicin, wenigstens bis zu drei Monaten, widerstandsfähig (Dannenberg).

Unter gleichen Bedingungen wie das Colchicin lässt sich dem zur Extractconsistenz eingedampften normalen Biere durch Aether u. s. w. ein alkaloidischer Stoff entziehen, der auch insofern dem Colchicin gleicht, als seine Lösung durch Gerbsäure, Jodjodkalium, Goldchlorid und Phosphormolybdänsäure gefällt wird. Er unterscheidet sich jedoch von dem Colchicin wesentlich dadurch, dass er nicht giftig ist und mit concentrirter Salpetersäure keine violett-blaue, sondern nur eine rosenrothe Färbung liefert, sowie dadurch, dass diese nach seiner Reinigung, durch Ueberführung in Tannat und Regenerirung aus demselben, ausbleibt (Dannenberg).

Curarin.

Das Curarin ist in dem Pfeilgift, dem Curare (*Urari*), enthalten, einer schwarzen extractartigen Masse, welche von den Indianern in Spanisch-Guayana und Nordbrasilien aus der Rinde verschiedener Strychnosarten bereitet wird. Die Curaresarten verschiedener Herkunft zeigen hinsichtlich Qualität wie Wirkung grosse Verschiedenheiten. Die Zusammensetzung des Alkaloids, ebenso seine Eigen-

schaften sind noch nicht genau bekannt. An der Luft zersetzt es sich schnell, indem es in eine braune, klebrige Masse übergeht. Es bildet nach Preyer vierseitige, farblose Prismen, ist sehr hygroskopisch, besitzt einen intensiv bitteren Geschmack uud löst sich in jedem Verhältniss in Wasser und Weingeist, nicht in absolutem Aether und in Benzol, nur wenig in Amylalkohol und Chloroform. Mit Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure giebt es krystallisirbare Salze. Das Chromsäuresalz ist schwer löslich. Aether, Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol nehmen das Alkaloid weder aus alkalischer noch aus saurer wässeriger Lösung auf. Dieses Verhalten des Curarins gewährt ein Mittel zur Trennung desselben von den übrigen Alkaloiden, einige wenige, z. B. Narcein, ausgenommen. Carbolsäure nimmt das Alkaloid sowohl aus neutraler, als auch aus saurer Lösung auf (Salomon).

Das Verhalten der Curarinlösung gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien, welche in der Mehrzahl noch in sehr verdünnter Lösung das Alkaloid fällen, bietet nichts Charakteristisches dar.

Concentrirte Schwefelsäure löst Curarin mit blassvioletter Farbe, die Lösung wird sehr allmählich schmutzig roth, dann nach einigen Stunden rosenroth. Die Reaction soll noch mit 0,00006 g sehr schön eintreten. Löst man eine kleine Menge des Alkaloids in 2 bis 3 cbcm sehr verdünnter Säure (1 : 50), und lässt man diese bei ungefähr 40° C. abdunsten, so nimmt die Lösung ebenfalls eine schön rothe, 1 bis 2 Stunden sichtbar bleibende Färbung an. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure löst Anfangs violett-bräunlich, später rein violett; concentrirte Salpetersäure löst purpurroth (Dragendorff).

Giebt man zu der Lösung des Alkaloids in concentrirter Schwefelsäure ein Körnchen rothes chromsaures Kalium, und bewegt man dieses in der Lösung hin und her, so kommt, wie bei dem Strychnin unter denselben Umständen, eine schön blaue Färbung zum Vorschein. Während beim Strychnin diese Färbung wenig beständig ist, bald ins Violette, dann ins Rothe übergeht und vollkommen verschwindet, erfolgt dieser Uebergang bei dem Curarin viel allmählicher, und es kann bei diesem die rothe Färbung Stunden, ja Tage hindurch bestehen bleiben (Dragendorff). Da sich ausserdem das Strychuin an einer anderen Stelle findet, als das Curarin, so ist eine Verwechselung beider Alkaloide nicht möglich [1]). Dazu kommt, dass Strychnin durch Schwefelsäure allein nicht gefärbt und auch von Salpetersäure ohne Färbuug aufgenommen wird.

Besonders charakteristisch für Curarin ist sein physiologisches Verhalten. Sehr kleine Mengen desselben, in Lösung Fröschen subcutan

---

[1]) Curarin hat beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden, wird z. B. als Antidot bei Strychninvergiftungen angewandt. Das von Merck bezogene *Curarinum sulfuricum*, ein mikrokrystallinisches, hellockergelbes Pulver, gab die Curarinreactionen nicht eben schön.

beigebracht, lassen die Athembewegungen und alle willkürlichen Bewegungen des Rumpfes und der Glieder aufhören, während die Pulsationen des Herzens, auch die peristaltischen Bewegungen des Darmes und die Reactionsfähigkeit der Muskeln gegen elektrische Reize fortdauern. Die Pupillen zeigen sich bei curarirten Thieren regelmässig erweitert.

Delphinin.

Das in den Handel als Delphinin gebrachte Alkaloid ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge verschiedener, in den Stephanskörnern, den Samen von *Delphinium Staphisagria*, vorkommenden giftigen Basen, namentlich des Delphinin im engeren Sinne, des Staphisagrin, Delphisin und Delphinoidin, und zeigt im Wesentlichen die Eigenschaften der als Delphinoidin bezeichneten Verbindung [1]). Das von Merck bezogene Präparat stellt ein weisses oder gelblich weisses, amorphes, unter dem Mikroskope betrachtet, mit wenigen undeutlichen Krystallen untermischtes Pulver dar, welches bei etwa 90° C. sich zusammenballt und bei höherer Temperatur zu einer bräunlichen, harzigen Masse erweicht, sich sehr wenig in Wasser, sehr leicht in Aether, in jedem Verhältnisse in Alkohol auflöst. Auch in Chloroform und Benzol ist es löslich. Die alkoholische Lösung schmeckt zunächst rein bitter, ruft aber nach einiger Zeit auf der Zunge das Gefühl von Kälte und Vertaubung hervor, welches lange anhält. Das Delphinin geht schon aus saurer oder neutraler Lösung in Benzol, nicht aber in Aether und Petroleumäther über; auch Chloroform entzieht es, aber nicht so reichlich wie Benzol, seiner sauren Lösung. Das Verhalten der Lösungen seiner Salze (Lösung in Säuren) gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien bietet nichts Besonderes dar.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich Anfangs mit dunkelbrauner, allmählich in tiefes Rothbraun übergehender Farbe. Fügt man zu der hellbraunen, nur sehr wenig des Alkaloids enthaltenden Lösung in Schwefelsäure mittelst eines Glasstäbchens ein wenig Bromwasser und rührt um, so kommt eine violette, allmählich kirsch- und blutroth werdende Färbung zum Vorschein, die der sehr gleicht, welche Digitalin unter denselben Verhältnissen veranlasst. Auch darin gleicht es dem Digitalin, dass es lähmend auf die Herzthätigkeit einwirkt.

Fröhde's Reagens [2]) löst das Alkaloid sogleich mit dunkelbrauner, schnell in Blutroth und später in ein schmutziges Roth übergehender Farbe.

Vertheilt man ein Körnchen gepulverten Delphinins möglichst in einem Tropfen sehr dicken Zuckersyrups und vermischt diesen dann

---

[1]) Vergiftungen mit den Basen der Stephanskörner scheinen beim Menschen noch nicht vorgekommen zu sein.

[2]) Zur Darstellung desselben löst man 0,1 g Natriummolybdänat in 10 ccm concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung ist wenig haltbar, ist deshalb stets frisch zu bereiten.

mit einem Tropfen Schwefelsäure, so tritt eine braune, schnell in Grün übergehende Färbung ein.

Diese Farbenreactionen kommen nicht dem eigentlichen Delphinin zu, wie man früher irrthümlich annahm, sondern wesentlich nur dem amorphen Delphinoidin. Das reine Delphinin bildet rhombische, mitunter zolllange, bei 191 bis 192° C. schmelzende Krystalle, die sich in concentrirter Schwefelsäure ohne deutliche Färbung auflösen, auch mit Fröhde's Reagens keine charakteristischen Farbenerscheinungen hervorrufen. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim Aconitin, dessen Nachweis sich auch nur wesentlich auf Reactionen seiner Beimengungen stützt.

Bemerkenswerth ist noch, dass die Delphiniumalkaloide gegen starke Säuren und Basen empfindlich sind. Man thut deshalb gut, dieselben bei der Stas-Otto'schen Methode zur Ueberführung in den Aether durch Natriumbicarbonat aus der weinsauren Flüssigkeit frei zu machen.

Emetin.

Das Emetin ist der brechenerregende Bestandtheil der verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten der Brechwurzel (*Radix Ipecacuanhae*), wie der aus dieser dargestellten pharmaceutischen Präparate (z. B. Dover'sche Pulver (mit Zusatz von Opium!), *Sir. Ipecacuanhae*, *Vinum Ipecacuanhae*). Wegen der häufigen Anwendung derselben als Medicamente (z. B. bei vermutheten Vergiftungen, als Brechmittel) kann man bei gerichtlichen Untersuchungen auf Emetin stossen, welches übrigens höchstens bis zu etwa 1,5 Proc. in der Droge enthalten ist.

Das reine Emetin soll nach Podwyssotzki in feinen, weissen, bei 62 bis 63° C. schmelzenden Blättchen krystallisiren. Das im Handel vorkommende Präparat stellt ein gelblich weisses, selbst unter dem Mikroskope nicht deutlich krystallinisches Pulver dar, das zwischen 62 und 67° schmilzt und stark elektrisch ist. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht, weit weniger in Benzol löslich, schmeckt bitter, kratzend, reagirt alkälisch und färbt sich am Lichte gelb. Es geht nur aus alkalischer Lösung in Aether, Petroleumäther u. s. w. ein.

Das Verhalten der Lösungen der Emetinsalze, die, abgesehen von dem salpetersauren und gerbsauren Salze, in Wasser leicht löslich sind und auch meistens nicht leicht krystallisiren, gegen die in der Mehrzahl noch in starker Verdünnung fällenden allgemeinen Alkaloidreagentien bietet nichts Charakteristisches dar. Concentrirte Schwefelsäure löst das reine Emetin ohne Färbung auf, das käufliche schmutzig gelbgrün. Fröhde's Reagens färbt jenes tief chokoladenbraun; fügt man schnell zu dem Gemisch eine sehr geringe Menge concentrirter Salzsäure, so tritt sofort eine tief blaue, bald in Grün übergehende Färbung ein. Das aus Ipecacuanhapräparaten abgeschiedene Emetin färbt sich mit

Fröhde's Reagens schnell roth, dann braungrün (Podwyssotzki). Erdmann's Reagens [1]) löst grün, dann gelb.

Zur weiteren Constatirung des Alkaloids bei toxikologischen Untersuchungen muss man zum physiologischen Experiment seine Zuflucht nehmen. Es wirkt, wie gesagt, brechenerregend. Man benutze, je nach der zu Gebote stehenden Menge, grössere oder kleinere Thiere. Bei subcutaner Einspritzung einer wässerigen Lösung von 2 mg Emetin treten nach Dragendorff bei einem Frosche die toxischen Erscheinungen noch deutlich ein. Veratrin wirkt ebenfalls heftig brechenerregend, ist aber von dem Emetin durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure bestimmt unterschieden.

Morphin.

Das Morphin ist nach Menge wie nach therapeutischer Bedeutung das hervorragendste der zahlreichen Alkaloide des Opiums. Fälle acuter Morphinvergiftung gehören zu den Seltenheiten. Die häufige Anwendung des Alkaloids [2]), in der Regel zunächst durch ein Leiden bedingt, für welches dasselbe Linderung verschafft, artet schliesslich zu einem förmlichen Laster (Morphinismus) aus und erzeugt jene so häufige Form der chronischen Morphinvergiftung, die zu einer völligen Zerrüttung von Körper und Geist führt. Die Base tritt in farblosen, glänzenden Nadeln oder kurzen rhombischen Prismen oder als krystallinisches Pulver auf. Sie ist in Wasser wenig löslich, weit mehr löslich in kaltem, sehr löslich in heissem Weingeist. Von reinem Aether und Benzol wird sie in krystallinischem oder krystallisirtem Zustande nicht aufgenommen; im amorphen, frisch gefällten Zustande wird sie in geringer Menge davon gelöst; Amylalkohol, auch Chloroform sowie Essigäther lösen sie reichlich. Aus ihren Salzlösungen wird sie durch Ammoniak und kohlensaures Natrium, Anfangs amorph, bald krystallinisch werdend, gefällt. Aetzende Alkalien im Ueberschuss, z. B. Natronlauge, lösen sie reichlich auf. Aus diesen Lösungen wird sie durch Zusatz von Chlorammonium wieder abgeschieden. Auch in concentrirtem, wässerigem Ammoniak ist das Morphin reichlich löslich. Seinen alkalischen Lösungen wird es durch Schütteln mit Aether, Petroleumäther und Benzol nicht entzogen, wohl aber durch Amylalkohol und auch durch Chloroform. Die Morphinsalze sind in Weingeist löslich

---

[1]) Man löst 6 Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. 1,25) in 100 ccm Wasser und fügt von dieser Lösung 10 Tropfen zu je 20 g reiner, concentrirter Schwefelsäure. Das Emetin, welches ich aus dem undeutlich krystallinischen salzsauren Salz von Merck (seinem *Emetinum hydrochloricum cryst.*) isolirte, löste sich in concentrirter Schwefelsäure fast farblos. Fröhde's Reagens nahm es mit schmutzig gelbgrüner, mitunter stellenweise blauer Farbe auf, die Lösung wurde auf Zusatz einer geringen Menge concentrirter Salzsäure blaugrün. Das Cephaëlinum (Paul) von Merck gab ähnliche Reactionen.

[2]) Meistens in Form subcutaner Einspritzungen.

und von sehr bitterem Geschmack. Salzsaures Morphin krystallisirt leicht in zarten, weissen, seidenglänzenden Nadeln und ist nicht leicht löslich in Wasser; essigsaures Morphin ist darin, namentlich bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure, sehr leicht löslich.

Die wichtigsten Reactionen des Morphins sind die folgenden.

Trägt man Morphin in concentrirte Salpetersäure ein, so färbt sich diese blutroth. Die Farbe geht allmählich in Gelb über. Die gelb gewordene Lösung erleidet weder durch Zinnchlorür noch durch Schwefelammonium eine Violettfärbung (Unterschied vom Brucin).

Concentrirte Schwefelsäure löst Morphin ohne merkbare Färbung; erwärmt man die Lösung in einem Schälchen eine halbe Stunde auf 100° C. oder einige Augenblicke auf 150° C., wobei sie kaum mehr als einen schwachen Stich ins Röthliche annimmt, und bringt man nach dem Erkalten sehr wenig Salpetersäure mittelst eines Glasstabes hinzu oder ein kleines Körnchen Salpeter oder Kaliumchlorat, so entsteht eine prächtig blau- bis rothviolette Färbung, die bald in ein dunkles Blutroth übergeht und dann allmählich verblasst. Noch besser gelingt die Reaction, welche auf der Ueberführung des Morphins in Apomorphin unter der Einwirkung der Schwefelsäure beruht, wenn man letztere 24 Stunden kalt wirken lässt [1]) und dann eine Spur Salpetersäure hinzufügt. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist sehr gross, sie erreicht erst ihre Grenze bei $^5/_{100}$ mg; $^1/_{100}$ mg Morphin giebt noch eine deutliche Rosafärbung; $^1/_{50}$ mg färbt noch blutroth (Husemann). — Verdünnt man die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung des Alkaloids in Schwefelsäure, event. nach dem Erkalten, mit etwas Wasser, so nimmt sie auf Zusatz eines Körnchens rothen chromsauren Kaliums eine intensiv röthlichbraune (mahagonibraune) Färbung an (J. Otto).

Wird die Lösung einer kleinen Menge Morphin in 1 bis 1,5 cbcm rauchender Salzsäure, nach Zusatz von wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, im Wasserbade bei 100° C. eingedunstet, so färbt sie sich purpurroth [2]); fügt man nach dem Verdampfen der Salzsäure abermals eine geringe Menge derselben, hierauf eine Lösung von saurem kohlensaurem Natrium bis zur Herstellung einer neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeit [3]) und schliesslich eine kleine Menge einer alkoholischen Lösung von Jod hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv smaragdgrün; schüttelt man sie nunmehr kräftig mit Aether, so lagert sich dieser in der Ruhe prächtig purpurroth auf (Pellagri). Die Reinheit der grünen Färbung ist durchaus abhängig von der Menge der

---

[1]) Man lasse die Mischung, um sie vor der Feuchtigkeit der Luft zu schützen, im Exsiccator stehen.

[2]) Diese Färbung ist selbst bei Gegenwart von fremden, sich unter der Einwirkung der Säuren bräunenden Substanzen noch deutlich zu erkennen.

[3]) Dabei soll sich die Flüssigkeit kirschroth färben, was nach meinen Erfahrungen nicht oder höchstens in sehr schwachem Grade der Fall ist.

Jodlösung; man setze diese allmählich und in sehr kleinen Mengen, etwa mittelst eines dünnen Glasstabes, zu der Flüssigkeit. Ein Uebermaass des Reagens erzeugt eine Missfarbe oder färbt braun. — Diese empfindliche Reaction beruht wiederum auf der Bildung von Apomorphin, welches in der That dieselben Farbenerscheinungen zeigt. Auch Codeïn giebt die Reaction, kann aber durch Aether leicht von Morphin getrennt werden.

Trägt man eine Mischung aus Morphin oder Morphinsalz und Rohrzucker (etwa 1 : 4) in concentrirte Schwefelsäure ein, so wird diese dunkelroth. Enthält die Mischung 1 mg Morphin, so ist die Farbe der Reaction weinroth, bei einer Mischung mit $^1/_{10}$ mg noch deutlich rosenroth und bei einer solchen mit $^1/_{100}$ mg kaum noch wahrnehmbar. Auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser bringt aber auch diese Mischung nach einigen Minuten noch eine rosenrothe Färbung hervor (Schneider, Weppen).

Aus einer Lösung von Jodsäure machen Morphin und Morphinsalze Jod frei, das die Lösung gelblich oder bräunlich färbt, sich auch durch den Geruch zu erkennen giebt, am besten aber durch die Färbung nachzuweisen ist, welche es dem Schwefelkohlenstoff oder Stärkekleister ertheilt (Serullas-Lefort). Man giebt Wasser und mehrere Tropfen Schwefelkohlenstoff (farblosen) in ein Glasröhrchen, setzt ein wenig Jodsäure zu und schüttelt. Der Schwefelkohlenstoff muss ungefärbt bleiben. Nach Zusatz von Morphin oder einem Morphinsalze und erneutem Schütteln lagert sich der Schwefelkohlenstoff roth oder röthlich ab. Anstatt des Schwefelkohlenstoffs kann auch Chloroform genommen werden. Stärkelösung, mit etwas Jodsäure versetzt, wird durch Morphin und dessen Salze blau. Die Jodsäure-Reaction ist für Morphin sehr charakteristisch, vorausgesetzt, dass nicht Apomorphin und andere reducirende Körper vorhanden sind, und sie ist auch sehr empfindlich, namentlich bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Mohr wendet statt der Jodsäure eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von jodsaurem Kalium an [1]).

Eine möglichst neutrale Lösung eines Morphinsalzes, am besten eignet sich das salzsaure oder schwefelsaure Salz, wird durch neutrale Eisenchloridlösung (am besten verwendet man eine Lösung von sublimirtem Eisenchlorid [2]) königsblau gefärbt. Die Reinheit der Färbung ist durch die richtige Menge Eisenchlorid, dessen Lösung sehr verdünnt angewandt werden muss, sowie durch die Menge des vorhandenen Morphinsalzes, welche mindestens $^1/_{600}$ der Lösung zu betragen hat, und die Reinheit des Alkaloidsalzes bedingt. Die Färbung zeigt sich

---

[1]) Das Salz muss begreiflich völlig frei von Jodkalium sein. Seine wässerige, mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung darf beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform diese nicht färben.

[2]) Eventuell neutralisire man eine gewöhnliche Eisenchloridlösung thunlichst mit Natriumcarbonat.

am deutlichsten in einem Porzellanschälchen und hält sich unter günstigen Bedingungen ziemlich lange, sonst geht sie bald in schmutziges Grün und Braun über. Mohr empfiehlt, in die Morphinsalzlösung einen kleinen Krystall von Eisenammonalaun (schwefelsaures Eisenoxydammon) hineinzubringen. Die Reaction ist sehr charakteristisch, weil kein anderes Alkaloid sie hervorruft.

Uebergiesst man eine Spur trocknen Morphins oder trocknen Morphinsalzes mit einer Lösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure (Fröhde's Reagens [1]), so färbt sich diese nach einiger Zeit, in Folge der Reduction der Molybdänsäure zu Molybdänoxyd, prachtvoll violett. Die Farbe geht später in Blau, dann in ein schmutziges Grün über und verschwindet zuletzt bis auf ein schwaches Röthlich; auf Zusatz von Wasser wird sie augenblicklich zerstört (Fröhde). Die Reaction ist noch empfindlicher, als die Husemann'sche. Sie gestattet nach Dragendorff noch die deutliche Erkennung von $^1/_{200}$ mg Morphin. Aber sie ist nicht so charakteristisch wie die Husemann'sche Reaction, da auch andere Alkaloide, z. B. Papaverin, sowie verschiedene Glycoside und färbende organische Stoffe unter Mitwirkung der Schwefelsäure die Molybdänsäure reduciren und die Blaufärbung verursachen.

Erhitzt man Morphin oder ein Morphinsalz in einem Schälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade 10 bis 15 Minuten, fügt dann einen sehr kleinen Krystall von Eisenvitriol hinzu, zerdrückt und verrührt ihn mittelst eines Glasstabes in der Flüssigkeit, erhitzt diese noch eine Minute lang, giesst sie dann vorsichtig in 2 bis 3 ccm concentrirter Ammoniakflüssigkeit, welche sich in einem weissen Porzellanschälchen befinden, so sinkt die Morphinlösung vermöge ihres grösseren specifischen Gewichtes zu Boden, und es bildet sich zwischen den beiden Flüssigkeiten eine rothe Färbung, welche am Rande in Violett übergeht, während die Ammoniakflüssigkeit eine reinblaue Färbung annimmt. Mischt man beide Flüssigkeiten, so bleibt nur die blaue Farbe. Bei sehr geringen Mengen Morphin erhält man nur die blaue Färbung. Bei Anwendung von $^6/_{10}$ mg soll diese noch sehr deutlich hervortreten (Jorissen).

Die blaue Lösung von Kupferoxydammon, welche man durch Zusatz von so viel Ammoniakflüssigkeit zu einer Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol in 10 Thln. Wasser, als zur Beseitigung des Anfangs entstehenden Niederschlages erforderlich ist, erhält, wird durch Morphinsalze smaragdgrün gefärbt. Wenn beim Zutröpfeln des Reagens zu der Morphinsalzlösung eine bleibende Trübung entsteht, so muss dem Reagens noch ein wenig Ammoniak zugefügt werden. Auch ist zu beachten, dass ein Ueberschuss desselben der Reaction hinderlich ist, wie andererseits

---

[1]) Die Farbenerscheinungen treten dann namentlich sehr intensiv und beständig auf, wenn das Reagens in je 1 ccm der Säure 0,05 g des Molybdänates enthält.

eine zu geringe Menge des Reagens nur ein gelbliches Grün hervorruft. Die Reaction soll für Morphin ganz charakteristisch sein (Lindow).

Fügt man zu einer mit wenig Eisenchlorid vermischten, verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz (Ferridcyankalium, Kaliumeisencyanid) einen Tropfen der Lösung eines Morphinsalzes, so färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Reduction des rothen Blutlaugensalzes zu gelbem Blutlaugensalz und der Bildung von Berlinerblau blau, oder sie lässt einen blauen Niederschlag fallen.

Erwärmt man eine Lösung von essigsaurem Morphin mit wenigen Tropfen einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber, so entsteht ein grauer Niederschlag von metallischem Silber. Das Filtrat färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure blutroth (Horsley).

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien sind durch Empfindlichkeit in ihrem Verhalten gegen Morphinlösungen besonders ausgezeichnet: Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium und Goldchlorid. Platinchloridlösung fällt die Lösung der Morphinsalze erst bei längerem Stehen orangegelb, körnig. Gerbstofflösung bewirkt keine Fällung oder höchstens eine sehr schwache, nach einiger Zeit etwas stärker werdende Trübung.

Apomorphin.

Das Apomorphin, dessen salzsaures Salz in die neuere Medicin als Emeticum Eingang gefunden hat, ist kein natürliches Alkaloid. Es entsteht aus dem Morphin bei Einwirkung wasserentziehender Substanzen, z. B. beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure, sowie aus dem Codeïn beim Erhitzen mit Salzsäure. Im frisch gefällten Zustande ist die Base eine rein weisse amorphe Masse, welche sich schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Amylalkohol, schwieriger in Benzol auflöst; an der Luft färbt sie sich, vermuthlich unter Sauerstoffaufnahme und namentlich leicht in feuchtem Zustande, schnell grün, wird dabei in Wasser weniger löslich und giebt sodann damit, wie auch mit Alkohol, smaragdgrüne, mit Aether und Benzol purpurrothe, mit Chloroform violette Lösungen. Die ungefärbten wässerigen und alkoholischen Lösungen des reinen Apomorphins nehmen begreiflich an der Luft ebenfalls sehr bald eine grüne Färbung an. Das salzsaure Salz krystallisirt leicht in kleinen weissen oder grünlich weissen, glänzenden Blättchen, die in Wasser und auch in Weingeist löslich sind und sich an feuchter Luft, namentlich bei Lichtzutritt, schnell grün färben. Das bei Berührung mit der Luft entstehende grüne Zersetzungsproduct wird aus der wässerigen Lösung des Salzes von Aether, Benzol und Chloroform mit violetter Farbe aufgenommen. Die aus wässeriger Apomorphinsalzlösung durch Kalilauge gefällte Base löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht zu einer Flüssigkeit auf, die sich an der Luft rasch purpurroth

und allmählich schwarz färbt. Der Lösung in Kalilauge lässt sich das Alkaloid nicht durch Aether und Benzol, wohl aber durch Amylalkohol, sowie durch Chloroform, in theilweise verändertem Zustande, entziehen. Die Lösung in Amylalkohol erscheint tief schwarzgrün bis grünschwarz. Auch in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ist Apomorphin löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung nimmt Aether das Alkaloid verhältnissmässig wenig verändert, mit violetter Farbe, auf.

Das Apomorphin giebt begreiflich alle die bei dem Morphin besprochenen Reactionen, welche auf der Bildung von Apomorphin aus dem Morphin beruhen. Löst man z. B. ein Pröbchen Apomorphin oder eines Salzes desselben in kalter concentrirter Schwefelsäure, so wird die Lösung sofort nach ihrer Darstellung durch Zusatz einer Spur Salpetersäure oder eines anderen Oxydationsmittels, wie die Lösung des Morphins in der Säure erst nach längerem Stehen oder nach dem Erhitzen, dunkel blutroth gefärbt. Ebenso giebt das Alkaloid, natürlich ohne vorhergehende Behandlung mit Schwefelsäure und Salzsäure, die von Pellagri angegebene Reaction mit Jod. Von concentrirter Salpetersäure wird das Apomorphin mit tief violettrother Farbe, welche bald in Rothbraun und dann in Braunroth übergeht, gelöst. In Fröhde's Reagens löst sich das Apomorphin mit intensiv grüner Farbe, welche einen Stich ins Violette hat; ist das Alkaloid durch die Einwirkung der Luft verändert, so entsteht eine rein violette Farbe (Obertin). Eisenchlorid färbt die Lösungen des Apomorphins ganz vorübergehend rosenroth, dann violett und endlich schwarz. Auf Lösungen edler Metallsalze wirkt das Alkaloid, wie das Morphin, besonders in der Wärme, reducirend ein; ebenso auf Jodsäure. Der durch Barytwasser in der Lösung eines Apomorphinsalzes Anfangs entstehende weisse Niederschlag färbt sich schnell grünlich, dann bläulich und löst sich bei weiterem, successivem Zusatz des Fällungsmittels mit intensiv blauer Farbe auf, die bald einem Grün und Grüngelb, dann einem Braungelb Platz macht und schliesslich in ein dunkles Braun übergeht (R. O.). Die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagentien ruft in Apomorphinlösungen Fällungen hervor. Goldchlorid fällt purpurroth, Pikrinsäure, selbst in verdünnten Lösungen, gelb.

Narkotin.

Das Narkotin, auf welches man bei einer Vergiftung mit Opium treffen kann, weil es nächst dem Morphin die Hauptmenge der Opiumalkaloide ausmacht — es ist aber weniger giftig als dieses —, krystallisirt sehr leicht in durchsichtigen, perlglänzenden Prismen oder platten Nadeln, welche keine alkalische Reaction und keinen Geschmack besitzen. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich; auch kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf. In kochendem Weingeist löst es sich leicht. Es unterscheidet sich von dem Morphin durch seine

Löslichkeit in Aether und Benzol und Unlöslichkeit in essigsäurehaltigem Wasser [1]). Es kann daher sowohl durch Aether und Benzol, als auch durch essigsäurehaltiges Wasser von dem Morphin getrennt werden. Schon aus kleinen Mengen seiner Lösung in Aether oder Benzol schiesst es beim Verdunsten derselben in grossen Krystallen an. In Petroleumäther ist es fast unlöslich. Von dem Morphin (auch dem Codeïn, Thebaïn und Narceïn) ist es ferner dadurch unterschieden, dass es aus seiner sauren Salzlösung durch Chloroform reichlich aufgenommen wird, ein bemerkenswerthes Verhalten, auf welches Dragendorff zuerst aufmerksam gemacht hat, das eine Trennung von den erwähnten Opiumalkaloiden und auch von anderen Alkaloiden ermöglicht.

Die Salze des Narcotins sind meistens unkrystallisirbar, wenig beständig und in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Die wichtigsten Reactionen des Narcotins sind die folgenden.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte Narcotin Anfangs grünlich gelb, die Lösung wird bald gelb, dann röthlich gelb und nach einigen Tagen himbeerfarben (Dragendorff). Verdunstet man (in einem Schälchen) die frisch bereitete Lösung des Alkaloids in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) sehr allmählich, so wird sie zuerst orangeroth, dann vom Rande aus blauviolett und schliesslich bei der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, schmutzig rothviolett. Unterbricht man das Erhitzen vor dem Eintritt der violetten Färbung, so wird die Lösung in der Kälte langsam zart kirschroth. Die Blaufärbung tritt noch sehr deutlich ein, wenn die Schwefelsäurelösung noch $^1/_{2000}$ des Alkaloids enthält; bei geringerem Gehalte entsteht nur ein zartes Carmoisin (Husemann. Dragendorff). Die gleichen Erscheinungen beobachtet man, wenn man die gelbe Lösung von Narcotin in concentrirter Schwefelsäure vorsichtig erhitzt.

Löst man Narcotin in kalter concentrirter Schwefelsäure, und rührt man nach 1 bis 2 Stunden eine kleine Menge Salpetersäure ein, so kommt eine rothe Färbung zum Vorschein, welche allmählich immer schöner wird (Couerbe). Dieselbe Reaction erhält man beim Auflösen des Alkaloids in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure (Erdmann's Mischung [2]).

Fröhde's Reagens löst grünlich. Nimmt man eine concentrirtere Lösung von molybdänsaurem Natrium (etwa auf 1 ccm Säure 1 cg Molybdänat, concentrirtes Fröhde'sches Reagens), so geht die grüne Färbung bald in ein schönes Kirschroth über (Dragendorff).

Jodsäure wird durch Narkotin nicht reducirt.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid und Jodjodkalium durch besondere Empfindlichkeit aus.

---

[1]) Vorausgesetzt, dass dieses in je 2 ccm nicht mehr als 3 bis 4 Tropfen Essigsäure enthält.

[2]) S. o. S. 74.

Codeïn.

Das Codeïn, Methylmorphin, ist im Opium enthalten; es krystallisirt aus Aether oder Benzol in kleinen, stark glänzenden, wasserfreien, nadelförmigen Krystallen, aus wässeriger Lösung in farblosen, wasserhaltigen, regelmässig gebildeten, durchsichtigen, rhombischen Octaëdern, welche oft von beträchtlicher Grösse sind. Es schmeckt bitter und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch Erwärmt man Codeïn mit Wasser, so schmilzt es vor seiner Lösung zu farblosen Oeltropfen. Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol und Chloroform lösen es ebenfalls auf; in Petroleumäther ist es so gut wie unlöslich. Es kann daher vom Morphin durch Aether oder Benzol getrennt werden. Vom Narkotin unterscheidet es sich dadurch, dass es durch Ammoniak aus seinen Salzlösungen nicht gefällt wird. Aus einem Gemenge von Narkotin und Codeïn kann man das Codeïn dadurch isoliren, dass man die Lösung der Alkaloidsalze mit überschüssigem Ammoniak versetzt, vom Narkotin abfiltrirt und das Filtrat mit Aether oder Benzol, welche das Codeïn aufnehmen, schüttelt. In Chloroform geht es aus saurer Salzlösung nicht über. Einer sauren Lösung von Narkotin und Codeïn entzieht Chloroform daher nur das Narkotin. Amylalkohol entzieht es seiner sauren Lösung in nachweisbarer Menge. Die Salze des Codeïns sind meistens gut krystallisirbar und schmecken intensiv bitter.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Codeïn bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung auf; die Lösung färbt sich nach mehreren Tagen oder sofort beim Erwärmen schwach blau. Erwärmt man Codeïn mit concentrirter Schwefelsäure, welche eine sehr geringe Menge Eisenchlorid oder Salpetersäure enthält, so nimmt die Lösung eine tiefblaue Färbung an. Noch dunkler wird die Färbung, wenn man unter sonst gleichen Umständen mit arsensaurem Natrium operirt. Auf Zusatz von Wasser und Alkali wird die Flüssigkeit orangegelb (Tattersall). Fügt man der auf etwa 150° C. erhitzten Lösung des Alkaloids in Schwefelsäure, nach dem Erkalten, einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so tritt blutrothe Färbung auf.

In Fröhde's Reagens löst sich Codeïn Anfangs mit gelblicher, alsbald in tiefes Grün und endlich in Königsblau übergehender Färbung auf. Bei gelindem Erwärmen treten die gleichen Farbenerscheinungen, jedoch in schnellerer Aufeinanderfolge, ein (Dragendorff).

Löst man Codeïn in concentrirter Schwefelsäure, setzt der Lösung 2 bis 3 Tropfen einer concentrirten Rohrzuckerlösung hinzu und erwärmt gelinde, so färbt sie sich schön purpurroth (Schneider).

Concentrirteste Salpetersäure löst das Codeïn mit braunrother Farbe. — Dampft man eine Lösung des Alkaloids in concentrirter Salzsäure nach Zusatz von etwas Schwefelsäure ein, erhitzt nach der Verflüchtigung der Salzsäure noch eine Zeit lang auf 100 bis 120° C.,

so erhält man, je nach der Menge der angewandten Säure und der Dauer des Erhitzens, eine schmutzig violett oder schmutzig braunroth, selten rein roth gefärbte Flüssigkeit, welche, in verdünnter Salzsäure aufgenommen, nach der Neutralisation mit doppeltkohlensaurem Natrium sich gegen Jodtinctur u. s. w. so verhält, wie unter gleichen Bedingungen die aus Morphin bei der Behandlung mit Salzsäure und Schwefelsäure resultirende, meistens schön roth gefärbte Flüssigkeit (Pellagri's Reaction, S. 75).

Chlorwasser löst farblos; die Lösung wird durch Ammoniak gelbroth.

Gleich dem Narkotin reducirt Codeïn Jodsäure nicht (Unterschied vom Morphin).

Die meisten Gruppenreagentien, namentlich Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid und Kaliumquecksilberjodid, fällen die Lösungen des Alkaloids oder seiner Salze noch bei starker Verdünnung.

Thebaïn.

Das Thebaïn gehört ebenfalls zu den Opiumalkaloiden. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, silberglänzenden, quadratischen Blättchen. Es ist in Wasser, auch wässerigem Ammoniak so gut wie unlöslich. In Weingeist, Benzol und auch in Chloroform löst es sich dagegen leicht auf. In Aether ist es weniger löslich. Aether, Benzol und Amylalkohol entziehen es seiner alkalischen Salzlösung; Petroleumäther nimmt es aus derselben nur in Spuren auf. Die Salze des Thebaïns sind in Wasser und Weingeist leicht löslich. Sein saures Tartrat ist, gleich dem salzsauren Salze, krystallisirbar und erst in 150 Thln. Wasser von 20° C. löslich, was eine annähernde Trennung des Alkaloids vom Narkotin, welches wie das Thebaïn aus seiner Salzlösung durch Ammoniak abgeschieden wird, aber in wässeriger Weinsäure leicht auflöslich ist, ermöglicht (Hesse). Concentrirte Schwefelsäure wird durch Thebaïn sofort schön blutroth gefärbt. Die Lösung wird allmählich gelbroth. — Gegen Fröhde's Reagens verhält sich das Alkaloid ebenso. — Salpetersäurehaltige Schwefelsäure (Erdmann's Mischung) färbt sich mit dem Alkaloid zwischen dunkelroth und orange. — Concentrirte Salpetersäure löst mit gelber Farbe. — Die Lösung in Chlorwasser wird durch Ammoniak intensiv rothbraun gefärbt. — Phosphorwolframsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid zeigen das Alkaloid noch in sehr verdünnter Lösung an.

Narceïn.

Das Narceïn findet sich in sehr geringer Menge im Opium. Es krystallisirt in meist langen, seidenglänzenden Nadeln oder vierseitigen rhombischen Prismen, die sich in Wasser, Weingeist, Amylalkohol

und Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur wenig, viel leichter in der Wärme lösen. Die heiss gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Von wässerigem Ammoniak, Kali- oder Natronlauge wird es leichter als von Wasser gelöst. In Aether, Petroleumäther, auch Benzol ist es unlöslich. Diese Flüssigkeiten nehmen es aus alkalischer Lösung nicht auf, was seine Trennung von denjenigen Opiumalkaloiden (und begreiflich auch anderen Alkaloiden), welche aus alkalischer Lösung von Aether u. s. w. aufgenommen werden, ermöglicht. Durch Amylalkohol wird es sowohl seiner alkalischen als auch seiner sauren Lösung zum Theil entzogen. Ebenso durch Chloroform.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narceïn (0,1 mg) graubraun. Die Lösung färbt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sogleich beim Erhitzen blutroth. — Fröhde's Reagens ruft zunächst eine braungrüne, allmählich in Dunkelolivengrün und nach einiger Zeit in Blutroth übergehende Färbung hervor. Bei gelinder Erwärmung tritt rasch kirschrothe Färbung ein. Erwärmt man eine etwas grössere Menge Narceïn mit concentrirtem Fröhde'schen Reagens (Seite 80) in einem Schälchen bis zum Auftreten der rothen Färbung und lässt sodann erkalten, so nimmt die Lösung vom Rande aus allmählich eine prachtvoll kornblumenblaue, sehr beständige Färbung an.

Erdmann's Mischung sowie concentrirte Salpetersäure lösen das Narceïn sogleich mit stark gelber Farbe; die Lösungen werden bald braungelb, beim Erwärmen dunkelorange.

Uebergiesst man festes Narceïn mit Jodwasser, so färbt es sich ähnlich der Stärke intensiv blau (Dragendorff).

Eine jodhaltige Lösung von Kaliumzinkjodid fällt aus einer Narceïnlösung lange, haarförmige, blaugefärbte Nadeln. Eine Lösung des Alkaloids von 1 : 1000, welche 0,5 mg desselben enthält, wird durch das Reagens noch stark, eine Lösung von 1 : 5000, welche 0,1 mg Alkaloid enthält, nur noch schwach gefällt. Enthält das Kaliumzinkjodid kein freies Jod, so ist der entstehende Niederschlag Anfangs weiss, färbt sich aber nach einiger Zeit blau (Dragendorff, Stein).

Eine Lösung von Jod in Jodkalium fällt aus Narceïnlösung einen Anfangs braunen, amorphen, bald krystallinisch und dann heller werdenden Niederschlag.

Eine saure concentrirte Lösung des Narceïns giebt mit einer Lösung von rothem, chromsaurem Kalium nach einiger Zeit einen gelben, deutlich krystallinischen Niederschlag.

Uebergiesst man Narceïn in einem Schälchen mit Chlorwasser und rührt alsdann einige Tropfen Ammoniak ein, so entsteht sofort eine tiefrothe Färbung, welche durch einen Ueberschuss von Ammoniak, wie auch beim Erwärmen, nicht verschwindet.

In höherer Temperatur zersetzt sich das Narceïn unter Entwickelung von nach Häringslake riechenden Dämpfen. Der Rückstand,

welcher bei mässigem Erhitzen bleibt, giebt an Wasser eine Substanz ab, welche durch Eisenchlorid schön blau gefärbt wird (Hesse).

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich durch Empfindlichkeit gegen Narceïnlösungen: Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid aus.

Papaverin.

Das Papaverin ist auch ein Bestandtheil des Opiums; es findet sich in diesem in einer Menge von 0,5 bis 1 Proc. und wird therapeutisch, aber nur in beschränktem Maasse, als schlafbringendes Mittel verwendet. Es krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in weissen Nadeln oder Schüppchen, die in Wasser fast unlöslich sind, sich in Aether und kaltem Weingeist schwierig, leichter in siedendem Weingeist, sowie in Benzol, Amylalkohol und namentlich in Chloroform auflösen. Auch Petroleumäther löst das Alkaloid in der Wärme und scheidet es beim Erkalten krystallinisch ab. Die Salze des Papaverins sind in Wasser meistens schwer löslich, lösen sich aber in Weingeist auf. Aether und Amylalkohol entziehen das Alkaloid seiner alkalischen Lösung leicht, Benzol und siedender Petroleumäther in Spuren; Chloroform nimmt es fast ebenso gut aus saurer, wie aus alkalischer Lösung auf. Auch Amylalkohol entzieht einer sauren Lösung eine bemerkenswerthe Menge des Alkaloids, weit weniger Aether [1]).

Das reine Alkaloid, welches ich vor einigen Jahren von Gehe u. Comp. erhalten habe, verhält sich gegen Reagentien wie folgt.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte mit schwach gelber Farbe [2]), die Lösung wird beim Erwärmen dunkelviolett.

---

[1]) Dass das Papaverin schon aus weinsaurer Lösung (auch aus schwefelsaurer) in kleinen Mengen und sehr allmählich in Aether übergeht, darauf habe ich bereits in den Nachträgen zu der 6. Aufl. dieser „Ausmittelung" auf S. 252 aufmerksam gemacht. Die betreffende Notiz scheint jedoch wenig Beachtung gefunden zu haben. So wurden z. B. bei einem von Reuss angestellten Versuche einer Lösung von 0,1 g des Alkaloids in 20 ccm weinsäurehaltigen Wassers durch Schütteln mit 175 ccm Aether, in Portionen von 100, 50 und 25 ccm angewandt, ungefähr 0,04 g des Alkaloids entzogen. Nach weiterem dreimaligem Schütteln mit je 25 ccm Aether waren kaum mehr als 0,05 g desselben der sauren Lösung entzogen. Das Alkaloid verhält sich demnach nicht unähnlich dem Colchicin, dessen saure Lösung wir durch Behandeln mit Aether nie vollständig von dem Colchicin befreien konnten (S. 69); aus alkalischer Lösung wird jedoch Papaverin, zum Unterschiede von Colchicin, durch Aether leicht und vollständig aufgenommen. Papaverin wird somit zum geringen Theil bereits, wie unten ausführlicher dargelegt werden wird, in die ätherische Ausschüttelung aus der weinsauren Flüssigkeit, die sich bei dem Stas-Otto'schen Verfahren ergiebt, eingehen und in deren Verdunstungsrückstand, event. neben Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin, enthalten sein.

[2]) Ganz reines Papaverin soll sich Anfangs völlig farblos in kalter Schwefelsäure lösen.

Fröhde's Reagens löst in der Kälte mit grüner Farbe, die Lösung färbt sich beim Erwärmen schnell vorübergehend bläulich, dann prachtvoll kirschroth. Concentrirtes Fröhde'sches Reagens löst in der Kälte roth, die Lösung wird rasch grün, beim Erwärmen sodann schön blau und schliesslich kirschroth.

Die Lösung des Papaverins in Chlorwasser färbt sich auf Zusatz von Ammoniak tief rothbraun, nach einiger Zeit fast schwarzbraun.

Jodwasser färbt das Alkaloid dunkelroth, dann vorübergehend ziegelroth und endlich wieder dunkler roth.

Die Reactionen mit den Gruppenreagentien bieten nichts Charakteristisches dar.

Das unreine (rhoeadinhaltige?) Papaverin, welches ich von Gehe u. Comp. und von Merck bezogen habe, löste sich in kalter concentrirter Schwefelsäure sofort mit blauvioletter Farbe auf; beim Erwärmen wurde die Farbe noch intensiver. Auch in Fröhde's Reagens löste sich das Alkaloid schon in der Kälte mit violetter Farbe auf. Concentrirtes Fröhde'sches Reagens verhielt sich in der Kälte zunächst wie gegen das reine Alkaloid, d. h. färbte sich roth, dann grün, aber die grüne Färbung ging ohne Erwärmen in eine blaue über und wurde beim Erwärmen nicht in Roth verändert.

Physostigmin.

Das Physostigmin (Eserin) ist der hauptsächlichste giftige Bestandtheil der in der Augenheilkunde angewandten Calabarbohnen, des Samens von *Physostigma venenosum*, und kommt auch in den sogenannten Calinüssen vor. Anfangs wurde dasselbe nur in mehr oder weniger unreinem Zustande, meistens als eine firnissartige, im Exsiccator spröde werdende Masse in den Handel gebracht, jetzt wird auch das reine Alkaloid u. A. von Merck fabricirt und zum Verkauf angeboten. Dieses stellt farblose, anscheinend rhombische Krystalle oder ein undeutlich krystallinisches Pulver dar, das etwa bei 105° C. schmilzt, keinen Geschmack zeigt und sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol und Chloroform, weniger leicht in kaltem Wasser auflöst. Die wässerige, Anfangs farblose Lösung der Base beginnt schon nach sehr kurzer Zeit sich zu röthen und ist nach einigen Stunden tief roth; Licht, Wärme, Säuren, ätzende und kohlensaure Alkalien befördern den Process; die rothen Lösungen können, vorausgesetzt, dass der Zersetzungsprocess noch nicht zu weit vorgeschritten ist, durch Reductionsmittel, z. B. schweflige Säure, und auch durch Thierkohle wieder entfärbt werden. Scheidet man das Alkaloid durch Natriumbicarbonat aus seinen Salzlösungen ab, so färbt sich die Flüssigkeit erst nach einigen Stunden roth. Bei Versuchen, es zu isoliren, sind demnach thunlichst Licht, Wärme und starke Säuren wie Basen auszuschliessen.

Es geht aus alkalischer Lösung leicht in Aether, Benzol u. s. w. über, nicht aus saurer Lösung. Von den Salzen ist das salicylsaure das beständigste und am leichtesten in krystallisirtem Zustande zu erhalten. In dieser Form wird das Alkaloid vorzugsweise in der Augenheilkunde gebraucht.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich aus durch ihre Empfindlichkeit gegen Physostigmin: Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid und Jodkalium. Platinchlorid fällt schon in einer Verdünnung von 1 : 250 nicht mehr. Goldchlorid erzeugt einen bläulichen Niederschlag, der sich bald unter Abscheidung von Gold zersetzt.

Concentrirte Salpetersäure löst das Physostigmin mit gelber Farbe; concentrirte Schwefelsäure nimmt es ohne wesentliche Veränderung auf [1]). Chlorkalklösung färbt die Lösung des Alkaloids Anfangs röthlich, bei weiterem Zusatz wird die Lösung entfärbt. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung der Base (noch bei einer Verdünnung 1 : 5000) einen gelblichen Niederschlag.

Sehr charakteristisch für Physostigmin ist seine physiologische Wirkung. Es verkleinert, selbst in sehr verdünnter Lösung auf die Conjunctiva des Auges gebracht, die Pupille bedeutend; 0,01 mg ruft noch Myosis hervor. Am besten eignet sich zu dem Versuche eine Katze.

Pilocarpin.

Das medicinisch in neuerer Zeit viel gebrauchte Alkaloid findet sich neben anderen Basen in den Jaborandiblättern, sowohl den echten (von *Pinocarpus pennatifolius*) wie den unechten (von *Piper reticulatum*), und ist der wirksame, die Schweiss- und Speichelabsonderung befördernde Bestandtheil jener Drogen. Es hat mehrfach (medicinale) Vergiftungen veranlasst. Therapeutische Anwendung finden namentlich sein salzsaures und salpetersaures Salz.

Das Pilocarpin stellt eine halbflüssige, klebrige, nicht flüchtige Masse dar, die alkalisch reagirt, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, nicht in Benzol löst.

Aus saurer Lösung geht das Alkaloid nicht in Aether und Chloroform über, wohl aber leicht aus alkalischer. Besondere, charakteristische Reactionen auf die Base sind kaum bekannt.

Concentrirte Schwefelsäure, Erdmann's und Fröhde's Reagens geben mit Pilocarpin keine bemerkenswerthen Färbungen.

---

[1]) Es wird behauptet, dass Schwefelsäure das Alkaloid mit gelber Farbe, wie Salpetersäure, löse, und dass die Lösung bald olivengrün werde; das Merck'sche Präparat ertheilt concentrirter Schwefelsäure, selbst in grosser Menge dieser zugefügt, höchstens eine bräunlich-gelbe Färbung, die sich weder beim Stehen, noch bei Erwärmung verändert.

Fügt man zu der farblosen Lösung des Alkaloïds in concentrirter Schwefelsäure ein Körnchen Kaliumdichromat, so zeigt sich eine bräunlich grüne, allmählich ganz grün werdende, ziemlich beständige Färbung.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien sind besonders empfindlich gegen salzsaure Pilocarpinlösung: Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Wismuthjodidjodkalium.

Strychnin.

Das Strychnin, eines der am heftigsten wirkenden Pflanzengifte, das Starrkrampf (*Tetanus*) erzeugende, der Fäulniss in hohem Grade widerstehende Alkaloid der Brechnüsse (Samen von *Strychnos nux vomica*) und der St. Ignatiusbohnen (Samen von *Strychnos Ignatii*), welches sich auch in der falschen Angosturarinde (von *Strychnos nux vomica*), sowie in verschiedenen asiatischen Pfeilgiften findet, krystallisirt in farblosen, glänzenden, vierseitigen, rhombischen Säulen oder tritt als weisses, körnig-krystallinisches Pulver auf. Von Wasser wird es kaum, von käuflichem Aether bemerkbar gelöst; leichter löst es sich in Benzol, am leichtesten in Chloroform; auch Weingeist und Amylalkohol lösen es, namentlich in der Wärme. In absolutem Alkohol und absolutem Aether ist es so gut wie unlöslich.

Die Strychninsalze sind in Weingeist löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Amylalkohol. Mehrere werden von Wasser gelöst, andere sind sehr wenig löslich in Wasser, so chromsaures Strychnin. Salpetersaures Strychnin krystallisirt leicht in langen, feinen Prismen. Von säurehaltigem Wasser werden alle Strychninsalze gelöst; die Lösungen derselben, wie die der freien Base, schmecken ausserordentlich bitter. Der bittere Geschmack einer wässerigen Strychninlösung ist noch in einer Verdünnung von 1 : 670 000 deutlich wahrnehmbar!

Alkalien und kohlensaure Alkalien scheiden aus den Salzlösungen das Alkaloid ab, welches durch Schütteln mit Aether, Chloroform, Benzol oder Amylalkohol in diese übergeführt werden kann.

Mässig concentrirte Salpetersäure wird durch reines Strychnin gelb gefärbt, von brucinhaltigem roth.

Gerbstofflösung bringt in Lösungen der Strychninsalze eine weisse Fällung hervor. In einer Lösung, welche nur 0,00004 g Strychnin enthält, entsteht durch das Reagens noch eine Trübung.

Pikrinsäure zeigt noch 0,00005 g der Base durch eintretende Trübung an; in gleicher Weise Kaliumquecksilberjodid 0,000006 g, Kaliumwismuthjodid 0,00002 g, Jodjodkalium 0,00002 g des Alkaloids.

Platinchlorid fällt die Lösungen gelb, körnig; Goldchlorid fällt sie röthlich gelb. In Lösungen, welche 0,001 resp. 0,0001 g Strychnin enthalten, enstelit nur noch eine schwache Trübung.

Zweifach chromsaures Kalium bringt einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor (chromsaures Strychnin).

Rhodankalium erzeugt in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren allmählich, einen farblosen krystallinischen Niederschlag.

Rothes Blutlaugensalz giebt einen gelben krystallinischen Niederschlag.

Durch Chlorwasser entsteht eine weisse Fällung, welche von Ammoniak gelöst wird.

Eine Lösung von Strychnin in concentrirter Schwefelsäure wird durch rothes chromsaures Kalium Anfangs blau, dann rothviolett gefärbt (J. Otto). Ueberschuss an Chromsäuresalz vernichtet die Reaction und hindert das Eintreten; auch bei Mangel an Chromsäuresalz bleibt die Reaction aus. Man operirt daher auf folgende Weise. Man löst das Strychnin in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Schälchen befindet, breitet die Lösung über das Porzellan aus und setzt ein Stückchen rothes chromsaures Kalium hinzu. Beim Neigen des Schälchens fliessen dann violette Streifen von dem Salze ab, und schiebt man das Salz mit einem Glasstabe rasch hin und her, so entstehen blaue und violette Streifen (besonders schön, wo die Flüssigkeit auf dem Porzellan eine sehr dünne Schicht bildet), und es gelingt selbst, die ganze Flüssigkeit gefärbt zu erhalten. Die Anwendung des Salzes in fester Form verhindert, dass zu viel davon in die Flüssigkeit gelangt, und operirt man, wie angegeben, so kann es auch nie daran fehlen. Es hängt Alles von dem richtigen Verhältnisse zwischen Strychnin und chromsaurem Kalium ab. Ist mehr als eine Spur Strychnin vorhanden, so nimmt man einige Körnchen groben Pulvers des Chromsäuresalzes und verrührt diese. Wird bei Anstellung der Reaction anstatt der concentrirten Schwefelsäure die Säure etwas verdünnt angewandt (der Formel $H_2SO_4 + 2H_2O$ entsprechend), so gelingt es, noch kleinere Mengen des Alkaloids nachzuweisen, weil die Reaction dann langsamer verläuft. Eine solche verdünntere Säure empfiehlt sich namentlich in dem Falle, wo das etwa aus Organtheilen abgeschiedene Alkaloid noch Spuren fremder Substanzen enthält, welche sich mit concentrirter Säure dunkel färben. Auch ist die verdünntere Säure anzuwenden bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkaloiden, die mit der stärkeren Säure allein oder mit dieser und dem Chromat ebenfalls Färbungen eingehen, wie Morphin, Veratrin, Emetin (Dragendorff).

Chromsaures Strychnin und Strychnineisencyanid (der durch rothes Blutlaugensalz hervorgebrachte Niederschlag) geben, feucht in concentrirte Schwefelsäure gebracht, die Reaction prachtvoll, offenbar deshalb, weil hier Strychnin und oxydirende Substanz in dem geeignetsten Verhältnisse auf einander wirken. Darauf lässt sich ein Verfahren gründen, die Strychnin-Reaction sehr schön zu erhalten. Giebt man zu einer Lösung von salpetersaurem Strychnin in einem Schälchen soviel einer

Lösung von zweifach chromsaurem Kalium mittelst eines Glasstäbchens, dass die Flüssigkeit citrongelb wird, und lässt man sie, gleichviel, ob ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, an einer warmen Stelle eintrocknen, so zieht sich das überschüssige chromsaure Kalium in die Höhe und bildet im Schälchen einen Ring von kleinen Krystallen, während sich in der Mitte des Schälchens gelbes, pulveriges, chromsaures Strychnin ansammelt. Der Ring von chromsaurem Kalium lässt sich mit dem Finger wegwischen. Befeuchtet man nun das chromsaure Strychnin, so dass es an einem Glasstäbchen haftet, so giebt jede Spur davon die prächtigste Reaction. Man giesst einige Tropfen farblose concentrirte Schwefelsäure in ein Schälchen und zieht das Glasstäbchen, an welchem das chromsaure Strychnin haftet, durch die Säure; es entsteht ein blauer oder violetter Strich. Trocknes chromsaures Strychnin giebt die Reaction in Schwefelsäure, welche mit etwa $^1/_5$ Wasser verdünnt ist [1]).

Hat man eine ätherische oder alkoholische Strychninlösung in einem Porzellanschälchen verdampft, giesst man in das Schälchen eine, bis zur citrongelben Farbe verdünnte Lösung von zweifach chromsaurem Kalium, und verbreitet man die Lösung, durch Neigen des Schälchens, über den Verdampfrückstand (wenn er nicht sichtbar, über das ganze Schälchen), so verwandelt sich das Strychnin in chromsaures Strychin. Giesst man nach einigen Minuten die Flüssigkeit ab, und spült man das Schälchen mit etwas Wasser nach, so wird der gelbe Abflug von chromsaurem Strychnin sichtbar. Einzelne zurückbleibende Tropfen von Flüssigkeit werden vorsichtig mit Fliesspapier weggenommen. Dieser feuchte Anflug, auf beschriebene Weise in concentrirte Schwefelsäure gebracht, giebt die Reaction, und giesst man in das Schälchen auf einmal mehrere Gramme der Säure, so wird, wenn der Verdampfungsrückstand auch nur 0,5 mg betrug, das ganze Schälchen prächtig blau oder violett. In meinem Laboratorium wird jetzt nur noch auf diese Weise operirt [2]).

---

[1]) Darauf aufmerksam gemacht — ich weiss leider nicht mehr von welcher Seite —, dass chromsaures Strychnin im Laufe der Zeit die Fähigkeit, die Schwefelsäure zu bläuen, verliere, habe ich ein Pröbchen des Salzes auf einem Uhrschälchen unter den Exsiccator gestellt und beobachtet. Dasselbe färbte sich sehr langsam, von der Oberfläche aus, grüngrau, und das so veränderte Salz gab die Strychninreaction nicht mehr. Ein Präparat von Strychnineisencyanid, welches 10 Monate trocken aufbewahrt wurde, gab die Reaction noch ebenso prachtvoll, wie unmittelbar nach seiner Darstellung.

[2]) Um kleine Mengen von Niederschlag zu sammeln, fassbar zu machen, kann man nach J. Otto auf folgende Weise operiren. Hat man aus der Lösung eines Strychninsalzes im Schälchen eine sichtbare Ausscheidung von chromsaurem Strychnin durch chromsaures Kalium erhalten, so kann man zu dem Niederschlag auf folgende Weise gelangen. Man stellt das Schälchen schräg, so dass sich der flüssige Inhalt an der Seite ansammelt. Dann legt man das eine Ende eines Streifens Fliesspapier auf die Oberfläche der Flüssigkeit und lässt das andere, längere Ende über das Schälchen hinaushängen, wofür das Schälchen hoch genug oder an der Kante eines

Anstatt des chromsauren Kaliums sind viele andere oxydirend wirkende Substanzen, so Bleisuperoxyd, Braunstein, rothes Blutlaugensalz, vorgeschlagen worden, sie haben keinen Vorzug oder stehen dem chromsauren Kalium nach. Auch das von Sonnenschein empfohlene Ceroxyduloxyd gestattet nach meinen Erfahrungen nicht, geringere Mengen von Strychnin wie mittelst des Chromsäuresalzes nachzuweisen, nur ist die durch das Ceroxyd hervorgerufene Färbung beständiger als die durch das Chromsäuresalz erzeugte, und sie geht allmählich in eine kirschrothe Färbung über, welche sich dann mehrere Tage unverändert hält [1]).

Die Reaction, welche das Strychnin mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure giebt, wird durch Vorhandensein von Morphin gestört, das bekanntlich sehr kräftig desoxydirend wirkt. Nun werden bei einer gerichtlichen Untersuchung beide Alkaloide mit sehr seltenen Ausnahmen nicht neben einander vorkommen [2]); es ist aber auch leicht, so zu operiren, dass das Strychnin getrennt von dem Morphin erhalten wird. Aether (auch Benzol) nimmt aus einer alkalischen, Morphin und Strychnin enthaltenden Flüssigkeit nur das Strychnin auf. Bei Gegenwart von Brucin wird ebenfalls die Reaction auf Strychnin so lange maskirt, bis alles Brucin höher oxydirt ist, wonach erst die Strychnin-Reaction eintritt.

Tisches stehen muss. Die Flüssigkeit wird durch das Papier abgehebert, der Niederschlag bleibt im Schälchen.

Sehr schnell filtrirt man auf folgende Weise. Eine etwa 10 cm lange, 3 bis 4 mm weite, an beiden Seiten offene Glasröhre überbindet man an der einen Seite, deren scharfe Kanten durch Erhitzen abgestumpft sind, mittelst eines gewichsten Fadens mit Fliesspapier. Saugt man nun vorsichtig an dem offenen Ende der Röhre, während das andere Ende in die von einem Niederschlage getrübte Flüssigkeit taucht, so geht die klare Flüssigkeit in die Röhre und auf dem Papiere entsteht eine Scheibe des Niederschlags. Selbstverständlich giesst man die Flüssigkeit aus der Röhre, und es leuchtet ein, dass man den Niederschlag, wenn nöthig, auswaschen kann. In unserem Falle erhält man eine gelbe Scheibe von chromsaurem Strychnin; man zerschneidet den Faden, breitet das Papier aus und hat nun Material für viele Versuche, kann auch die getrocknete Scheibe als *Corpus delicti* abliefern. Um sie eventuell für den Versuch zu befeuchten, legt man das Papier auf genässtes Papier. Das Vorhandensein von Papier beeinträchtigt übrigens die Reaction nicht; jedes sichtbare Stückchen Papier, auf welchem sich chromsaures Strychnin befindet, giebt die Reaction.

Hat man in einem Schälchen nur ein Paar Tropfen einer Flüssigkeit, die von chromsaurem Strychnin getrübt ist, so kann man davon mittelst eines Glasstabes wiederholt einen Tropfen an ein und dieselbe Stelle auf Fliesspapier bringen. Der Niederschlag bleibt im Mittelpunkte des Tropfens, die Lösung zieht sich in das Papier. Legt man dann das feuchte Papier auf concentrirte Schwefelsäure, so wird der Mittelpunkt des Tropfens violett.

[1]) Nach Dragendorff soll allerdings der Nachweis mittelst der Cerverbindung feiner als mittelst des Chromates sein. Wenn die Lösung des Strychnins in der Säure gefärbt sein sollte, dürfte jedenfalls das Ceroxyd dem an sich stark färbenden Chromat vorzuziehen sein.

[2]) Ich habe von einem Falle gehört, wo ein Apothekerlehrling sich mit Strychnin und Morphin zugleich vergiftete.

Eine ähnliche Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium, wie das Strychnin, giebt das Curarin. Eine Verwechselung des Strychnins mit Curarin aus diesem Verhalten ist aber nicht möglich, weil das Curarin im üblichen Gange der Untersuchung an einer anderen Stelle als das Strychnin gefunden wird (s. Curarin).

Vermischt man in einem Probirröhrchen eine gesättigte Lösung von Strychnin in Weingeist mit einer weingeistigen Lösung von gelbem Schwefelammonium (Ammoniumpolysulfuret), so scheiden sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit schön glänzende, orangerothe, oft centimeterlange Nadeln einer schwefelhaltigen, in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen unlöslichen Verbindung ab (A. W. Hofmann). Die Reaction gelingt nur bei Anwendung einer nicht zu geringen Menge des Alkaloids.

Gewisse Derivate des Strychnins, z. B. Methyl- und Aethylstrychnin, stimmen in der Hauptreaction mit dem Strychnin überein, theilen aber mit diesem die physiologische Wirkung nicht. In zweifelhaften Fällen hat also der physiologische Versuch an Fröschen zu entscheiden, bei denen schon 0,01 mg tetanische Erscheinungen bewirkt. Auch Ptomaïne hat man kennen gelernt, die chemisch und physiologisch dem Strychnin mehr oder weniger ähnlich sich verhalten.

Brucin.

Das Brucin krystallisirt aus wässerigem Weingeist in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Tafeln, aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung in weissen, glänzenden, federartigen Krystallen und tritt auch als krystallinisches, aus perlglänzenden Blättchen bestehendes Pulver auf. In seinem Verhalten gegen Lösungsmittel gleicht es im Allgemeinen dem Strychnin, mit dem es in den Strychneen gemeinschaftlich vorkommt[1], wie es denn auch diesem ähnlich, jedoch in etwas schwächerem Maasse, giftig wirkt und der Fäulniss ziemlich lange Widerstand leistet; in Aether und Benzol ist es jedoch viel leichter löslich als das Strychnin. Auch in absolutem Weingeist ist es auflöslich (Merck). Aus einer Lösung von Strychnin und Brucin in Aether oder Benzol scheidet sich beim Verdunsten zuerst das Strychnin und meistens krystallinisch ab, während das Brucin gewöhnlich amorph zurückbleibt. Die Lösungen des Brucins, wie die seiner Salze, schmecken intensiv bitter.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird das Brucin noch in folgenden Verdünnungen durch Trübungen angezeigt: Phosphormolybdänsäure 1 : 5000, Jodjodkalium 1 : 50000, Kaliumquecksilberjodid 1 : 30000, Goldchlorid 1 : 2000, Platinchlorid 1 : 1000, Gerbsäure 1 : 2000, Kaliumwismuthjodid 1 : 5000.

---

[1]) In den Brechnüssen kommen beide Alkaloide ungefähr in derselben Menge vor, in den St. Ignatius-Bohnen überwiegt das Strychnin.

Brucin und Brucinsalze färben starke Salpetersäure (1,3 bis 1,4 spec. Gew.) schön scharlachroth bis blutroth; die Farbe wird bald gelbroth, schliesslich, namentlich beim Erwärmen, gelb. Fügt man der gelbgewordenen, concentrirten oder verdünnten Flüssigkeit Zinnchlorür oder auch Schwefelammonium (farbloses!) hinzu, so nimmt sie eine höchst intensive violette Färbung an. Die Reaction gelingt um so besser, je weniger Salpetersäure man anwendet. Hat man ein Gemisch von Strychnin und Brucin, und übergiesst man dieses mit concentrirter Schwefelsäure, welcher etwas concentrirte Salpetersäure hinzugefügt ist, so beobachtet man den Eintritt der für die Gegenwart des Brucins charakteristischen rothen Farbe, welche bald in Gelb übergeht. Fügt man dann der Lösung ein Körnchen rothes chromsaures Kalium hinzu, so wird nunmehr die für das Strychnin charakteristische blaue Färbung hervorgerufen. Bisweilen tritt aber in letzterem Falle nur eine rothviolette Färbung auf. In einem Gemenge gleicher Theile Strychnin und Brucin lässt sich jenes durch Schwefelsäure und Kaliumdichromat direct nicht nachweisen, wohl aber mittelst Schwefelsäure und Kaliumpermanganat. Durch dieses nimmt in der Regel die ganze Lösung die violettblaue Färbung an.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Brucin ohne Färbung auf; setzt man jedoch zu dieser Lösung eine sehr geringe Menge Salpetersäure, so zeigt sich eine blutrothe, bald in Gelb übergehende Zone. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man die Lösung des Brucins in wenig ganz verdünnter Salpetersäure über concentrirte Schwefelsäure schichtet. Die Reaction gestattet noch den Nachweis von 0,02 mg Brucin.

Erwärmt man eine geringe Menge einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, die nur so viel freie Säure enthalten darf, dass sie Brucin nicht, wie Salpetersäure, unter Röthung aufnimmt, mit einer Lösung von Brucin oder eines seiner Salze in einem Porzellanschälchen auf einem mässig geheizten Wasserbade, so nimmt die Anfangs farblose Mischung allmählich vom Rande aus eine schöne Carminfärbung an. Da dieselbe sehr beständig ist, selbst beim Eindunsten der Flüssigkeit nicht verschwindet, so kann man den rothen Verdampfungsrückstand als Belegstück verwenden (Flückiger).

Eine ganz ähnliche Reaction giebt das Brucin mit Chromsäure. Bringt man in die farblose Lösung des Alkaloids in einer Mischung aus 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 9 Vol. Wasser mittelst eines Glasstabes kleine Mengen einer sehr verdünnten wässerigen Lösung von rothem chromsaurem Kalium, so färbt sich die ganze Flüssigkeit für einige Secunden schön himbeerroth, um dann bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, schneller in der Wärme, in Rothorange und später in Braunorange überzugehen. Lösungen von 1 : 1000 nehmen sogleich eine tiefrothe Färbung an; ja selbst in einer Verdünnung von 1 : 10000 ist die Färbung noch deutlich zu beobachten, vorausgesetzt,

dass man einen Ueberschuss von Kaliumbichromat vermeidet (Dragendorff).

Chlorwasser färbt die Lösungen der Brucinsalze schön hellroth; noch schöner tritt die Reaction beim Einleiten von Chlorgas ein, die Flüssigkeit färbt sich dann rosenroth bis blutroth; durch Ammoniak wird die Färbung gelbbraun (Dragendorff).

Liegt ein Gemenge von Strychnin und Brucin vor, was z. B. der Fall sein wird, wenn es sich um eine Vergiftung mit *Nux vomica* oder einem hieraus bereiteten Präparate handelt, und will man die beiden Alkaloide vor der Anstellung der Reactionen von einander trennen, so kann dieses in für den Zweck genügender Weise durch kalten absoluten Alkohol, welcher Brucin weit leichter und schneller als Strychnin löst, geschehen. — Fügt man zu der nicht zu verdünnten wässerigen Salzlösung der beiden Alkaloide Ammoniak bis zum Vorwalten, so scheidet sich nur Strychnin ab. Filtrirt man dieses ab, so kann dem Filtrate das Brucin durch Aether oder Benzol entzogen werden. Auch diese Methode gestattet übrigens keine absolute Trennung.

Am besten gelingt nach meiner Erfahrung eine für den vorliegenden Zweck hinreichend genaue Trennung des Strychnins von dem Brucin mittelst rothen chromsauren Kaliums. Setzt man zu der schwach essigsauren Lösung beider Alkaloide eine Lösung von chromsaurem Kalium, so fällt, vorausgesetzt, dass die Lösung concentrirt genug ist, fast alles Strychnin als Chromat aus. Das Filtrat enthält das Brucin [1]).

Durch Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,05) im Wasserbade, bis zum völligen Verschwinden der Rothfärbung, wird in einem Gemische von Strychnin und Brucin nur dieses zersetzt, und kann daher ersteres in der Weise u. a. isolirt werden, dass man den von Salpetersäure freien Verdunstungsrückstand nach Aufnahme in Wasser mit Kaliumdichromat fällt.

Veratrin.

Das Veratrin, der giftig wirkende Bestandtheil des Sabadillsamens (von *Sabadilla officinalis* und *Veratrum officinale*), vielleicht auch des Rhizoms von *Veratrum album* und *Veratrum viride*, kommt in den

[1]) Ich will hier, vielleicht nicht zum Ueberfluss, darauf aufmerksam machen, dass auch das Brucin mit Chromsäure eine Verbindung eingeht, welche sich aus Brucinlösung auf Zusatz von Kaliumbichromat nach längerem Stehen in kleinen gelbrothen Krystallen abscheidet. Diese lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe auf. Ganz exact lassen sich die beiden Alkaloide nach Beckurts von einander trennen, wenn man ihr zuvor in möglichst reinen Zustand übergeführtes Gemisch in salzsäurehaltigem Wasser zu einer etwa einprocentigen Lösung aufnimmt und zu dieser so lange Ferrocyankaliumlösung (5 g etwa in 1000 ccm) unter Umrühren setzt, bis ein herausgenommener Tropfen der Mischung (durch ein kleines Scheibchen Papier filtrirt) auf feuchtem, mit Eisenchlorid getränktem Papier Blaufärbung erzeugt. Das Strychnin allein wird als Ferrocyansalz gefällt.

Handel zu arzneilichen Zwecken als weisses, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinendes Pulver, dessen Staub das heftigste Niesen erregt. Das Präparat besteht aus einem Gemenge von zwei, schwer zu trennenden und aus dem Grunde bei gerichtlich-chemischen Analysen einheitlich anzusehenden Basen, dem krystallisirbaren, in Wasser fast unlöslichen Veratrin (Cevadin) und dem isomeren, amorphen, wasserlöslichen Veratridin. Da verhältnissmässig geringe Mengen des ersteren genügen, das letztere wasserunlöslich zu machen, andererseits geringe Mengen dieses hinreichen, die Krystallisation des anderen zu hindern, so kann man aus dem officinellen Präparate weder durch einfaches Ausziehen mit Wasser das Veratridin, noch durch Umkrystallisiren aus Alkohol das Cevadin gewinnen. Das Veratrin schmeckt brennend scharf, ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, Benzol, Petroleumäther und Amylalkohol, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 150 bis 155° C. Verdünnte, wässrige Säuren führen es leicht in Lösung über, unter Bildung bitter und scharf schmeckender Salze, die aus ihrer Lösung meist in Form von durchscheinenden, harzigen Massen zurückbleiben.

Aether und Benzol entziehen einer schwach sauren Lösung des Alkaloids einen geringen Theil desselben, einer stark sauren Lösung nur Spuren [1]). Chloroform und Amylalkohol nehmen das Alkaloid selbst aus stark saurer Lösung in beachtenswerther Menge auf. Petroleumäther nimmt weder aus neutraler noch aus saurer Lösung etwas auf.

Die wässerige Lösung des Veratrins in schwefelsäurehaltigem Wasser (0,5 ccm) wird in einer Verdünnung von 1 : 5000 durch Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid noch sehr deutlich, durch Phosphorwolframsäure und Kaliumwismuthjodid nur schwach getrübt. Goldchlorid und Pikrinsäure zeigen unter den gleichen Bedingungen nur noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 das Alkaloid an.

Veratrin, etwa in die 100 fache Menge concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Schälchen befindet, eingetragen, ballt sich zusammen und färbt die Säure gelb; die Farbe geht allmählich in Orange, dann in Blutroth und ungefähr nach einer halben Stunde in ein prächtiges Kirschroth über. Ebenso, nur etwas schneller, wirkt Fröhde's und Erdmann's Reagens oder ein Zusatz von Bromwasser zu der Schwefelsäurelösung. Erwärmt man die Lösung des Alkaloids in Schwefelsäure, so färbt sie sich sogleich kirschroth.

Eine im hohen Grade charakteristische und auch äusserst empfindliche Reaction auf Veratrin hat Weppen aufgefunden. Vermischt man eine geringe Menge des Alkaloids mit Rohrzucker und verreibt

---

[1]) Auf die Thatsache, dass einer schwach sauren Veratrinlösung durch Aether ein Theil des Alkaloids entzogen wird, wurde J. Otto zuerst von J. Schacht aufmerksam gemacht.

das Gemisch innig in einem Porzellan- oder Uhrschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Probe Anfangs gelblich, nach einiger Zeit vom Rande aus grasgrün und dann, ebenfalls vom Rande aus, prachtvoll blau. Haucht man die Probe an, so findet der Uebergang von Gelb zu Blau viel rascher statt, und fügt man der Probe eine äusserst geringe Menge von Wasser hinzu, so färbt sie sich augenblicklich blau. Sehr schön erhält man die Blaufärbung auch, wenn man der Mischung aus Veratrin, Zucker und Säure, nachdem sie sich grün gefärbt hat, einen sehr kleinen Tropfen Bromwasser zusetzt. Weppen sagt, dass es nicht darauf ankäme, ein bestimmtes Verhältniss zwischen Veratrin und Zucker innezuhalten; er empfiehlt auf 1 Veratrin 2 bis 4 Zucker. Nach meinen Erfahrungen muss jedoch ein bestimmtes Verhältniss inne gehalten werden. Am besten gelingt die Reaction nach Beckurts, wenn das Gemisch auf 1 Thl. Veratrin 6 Thle. Zucker enthält. Mit einer Mischung aus 1 Thl. Alkaloid und 2 oder 4 Thln. Zucker konnten wir die Reaction nicht erhalten. Eine Mischung aus 1 Thl. Alkaloid und 8 Thln. Zucker gab allerdings die Reaction auch, aber bei weitem nicht so schön wie die Mischung 1 : 6. Auch muss ein bestimmtes Verhältniss zwischen Mischung und Säure stattfinden, wenn die Farbenerscheinungen recht schön eintreten sollen. Ein Ueberschuss von Säure beeinträchtigt dieselben. Im Falle nur sehr geringe Mengen des Alkaloids vorliegen, streut man zweckmässig in die in dünner Schicht in einem Porzellanschälchen ausgebreitete gelbe Lösung desselben in der Säure eine entsprechende Menge gepulverten Zuckers ein.

Raucht man über Veratrin etwas Salpetersäure ab, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich mit alkoholischer Kalilauge rothviolett bis orangerosa färbt (Vitali).

Wenn man 3 bis 5 Tropfen einer Mischung aus 1 ccm reiner Schwefelsäure mit 3 bis 4 Tropfen einer wässrigen Furfurollösung so mit einem Körnchen Veratrin in einem Schälchen zusammenbringt, dass die Base nur am Rande mit dem Reagens zusammentrifft, so beobachtet man alsbald einen von der Base aus sich in die Säure hineinziehenden dunklen Streifen, der nach vorn zu dunkelgrün, am Ausgangspunkte blau und blauviolett erscheint. Mischt man dann die Flüssigkeit, so nimmt sie eine dunkelgrüne, später blaue und violette Färbung an (E. Laves).

Erwärmt man eine Spur Veratrin in einem Probirröhrchen einige Zeit mit 1 bis 2 ccm concentrirter wässriger Salzsäure, so erhält man eine prachtvoll kirschrothe Flüssigkeit. Die Färbung hält sich wochenlang noch mit 0,2 mg Alkaloid (Trapp).

Digitalin.

Die unter dem Namen Digitalin zu arzneilichen Zwecken in den Handel gebrachten Präparate, welche aus den Blättern des wild-

wachsenden Fingerhutes (*Digitalis purpurea*) dargestellt werden, entbehren meistens eines einheitlichen Charakters, sind je nach ihrer Bereitungsweise wechselnde Gemenge von in der Regel vier verschiedenen wirksamen Körpern, nämlich Digitalin im engeren Sinne, Digitaleïn, Digitoxin, Digitonin und auch von deren Zersetzungsproducten. Von jenen besitzen das in Wasser sehr schwer lösliche krystallinische und zu den Glykosiden gehörende Digitalin, wie das in Wasser leicht lösliche amorphe und auch glykosidische Digitaleïn ziemlich dieselbe Wirkung. Das nicht glykosidische, krystallinisch zu erhaltende, in Wasser schwer lösliche Digitoxin wirkt etwa 6 bis 10mal so stark wie jene Glykoside. Das Digitonin ist wiederum ein Glykosid, in Wasser schwer löslich und steht dem Saponin nahe. Das Digitalin verlangsamt oder lähmt in äusserst charakteristischer Weise die Herzthätigkeit.

Das deutsche Digitalin enthält vorzugsweise Digitonin und Digitaleïn, neben einigen Procent wirklichen Digitalins. Es bildet ein gelbliches oder gelblich weisses, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinendes Pulver, schon in kaltem Wasser sich lösend. Das in Wasser schwer lösliche französische Digitalin enthält dagegen namentlich das eigentliche Digitalin, sowie Digitoxin und eine unwirksame, Digitin genannte, krystallinische Substanz[1]). Die Lösung des deutschen Digitalins in Wasser ist trübe, schmeckt bitter, reagirt neutral, schäumt stark beim Schütteln (Digitonin) und wird in nicht zu verdünntem Zustande durch Gerbstoff, auch durch ammoniakalische Bleizuckerlösung stark gefällt. Säuren erhöhen die Löslichkeit nicht. Von Weingeist, Chloroform und Amylalkohol wird es vollständig, von Aether und Benzol theilweise gelöst; die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen harzigen Rückstand. Es geht aus saurer und alkalischer Lösung in Aether und Benzol nur theilweise über; Chloroform und Amylalkohol entziehen es seiner sauren Lösung vollständig. Petroleumäther nimmt nichts daraus auf.

Gegen Reagentien verhalten sich die Digitaline trotz ihrer verschiedenen chemischen Zusammensetzung einigermaassen ähnlich[2]).

---

[1]) Den Hauptbestandtheil des Digitalins von Homolle und Quevenne bildet das Digitalin, während das Nativelle'sche Digitalin vorzugsweise aus Digitoxin besteht. Unter „*Digitalinum crystallisatum*" versteht E. Merck, meines Erachtens, seltsamer Weise, das unwirksame Digitin.

[2]) Ebenso die Bestandtheile der officinellen Digitaline, die seit kurzer Zeit in sehr reiner Form käuflich erhältlich sind und zweifelsohne über kurz oder lang jene Präparate für medicinische Verwendungen völlig verdrängen werden. E. Keller hat neuerdings an der Hand solcher von Merck u. a. m. bezogenen Präparate das verschiedene Verhalten derselben gegen die hauptsächlichsten Reagentien festgestellt. Ich verweise in dieser Beziehung auf seine betr. Mittheilung in Nr. 50 der Schweizerischen Wochenschrift für Chemie und Pharmacie, Jahrgang 23, 1895: Ueber Digitalinreactionen und den Nachweis des Digitoxins in Digitalispräparaten. Im Grossen und Ganzen habe ich die Beobachtungen von Keller bestätigt gefunden.

Mit starker Salzsäure erwärmt, entsteht eine gelblichgrüne oder gelbgrüne, bei Anwendung der französischen Präparate schliesslich smaragdgrün werdende Lösung, und es zeigt sich, nach dem Verdünnen, ein eigenthümlicher, süsslicher Geruch, den man mit dem Geruche von Digitalis-Infusum vergleicht. Noch deutlicher tritt der Geruch hervor, wenn man Digitalin mit verdünnter Schwefelsäure einkocht. Feuchte Rückstände vom Verdampfen seiner Lösungen haben denselben Geruch.

Concentrirte Schwefelsäure löst Digitalin mit röthlich brauner Färbung, welche nach längerer Zeit, je nach der Concentration der Lösung, in ein mehr oder weniger reines Kirschroth übergeht. Löst man, in einem Schälchen oder Uhrglase, eine geringe Menge Digitalin in der Säure, und rührt man dann die Lösung mit einem Glasstäbchen um, das in Bromwasser (das braune über Brom stehende Wasser) getaucht ist, so kommt eine violettröthliche, unter Umständen sehr intensive Färbung zum Vorschein. Die Färbung, welche ganz an die Farbe der Blüthen der *Digitalis purpurea* erinnert, ist um so reiner, je weniger Digitalin, resp. je mehr Schwefelsäure genommen wurde, je weniger braun die Schwefelsäure durch das Digitalin gefärbt ist (Grandeau, Herbst). Die Reaction ist äusserst empfindlich, und sie ist auch sehr charakteristisch, da nur das Delphinin eine ähnliche Reaction giebt. Dieses geht aber nicht aus saurer Lösung in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. über. Man hüte sich vor zuviel Bromwasser; je weniger Substanz angewandt wurde, desto dünner sei das Glasstäbchen. Bei mehr Substanz wende man das Glasstäbchen, in Bromwasser getaucht, wiederholt an. Dragendorff benutzt statt des Bromwassers eine Lösung von 1 Thl. Aetzkali in 5 Thln. Wasser, in welche er soviel Brom eingetragen hat, dass die Flüssigkeit gerade dauernd gelb gefärbt ist. Auch die Lösung des Digitalins in sehr viel Schwefelsäure hat eine zarte röthliche Farbe, welche schon Grandeau mit der Farbe der Blüthen der Digitalis vergleicht [1]).

Löst man Digitalin in 3 bis 4 ccm Eisessig, fügt ein Tröpfchen verdünnten Eisenchlorids hinzu, so dass die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt erscheint, dann ein gleiches Volumen concentrirter Schwefelsäure, so zwar, dass keine oder nur unbedeutende Mischung der Flüssigkeiten eintritt, so treten an der Berührungsfläche derselben Farbenzonen ein, die oft auch breitere, nach unten oder nach oben ver-

---

Die nicht bedeutenden Abweichungen, die ich constatirte, sind vielleicht auf eine verschiedene Beschaffenheit meiner Präparate zurückzuführen, die ich, abgesehen von dem nach Kiliani's Vorschrift dargestellten und mir von Böhringer in Offenbach gütigst überlassenen „*Digitalinum verum*“, nur von Merck in Darmstadt erhielt.

[1]) Ganz ausgezeichnet gelingt die Reaction bei Anwendung der reinen Präparate von *Digitalinum verum*, Digitaleïn, Digitonin u. s. w. So gab z. B. das erstere Präparat in kleinster Menge mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbliche Lösung, die an den Rändern deutlich die Tendenz zeigte, violett zu werden, und dann auf Zusatz von Bromwasser prachtvoll digitalisroth (blauroth) wurde. Die Färbung hielt sich lange Zeit.

laufende Bänder bilden. Diese Zonen erscheinen je nach dem Präparate von verschiedener Färbung, rosenroth, violettroth, braunroth, indigblau u. s. w.[1]) (Keller).

Löst man eine Spur Digitalin, nebst einer geringen Menge gereinigter Galle (*Fel tauri depuratum* der Officinen), in einem Schälchen in Wasser oder verdünntem Weingeist, fügt concentrirte Schwefelsäure hinzu und erwärmt dann auf 60 bis 80° C. (nicht stärker), so färbt sich die Flüssigkeit prächtig roth (Brunner). Erwärmt sich in Folge des Zusatzes der Schwefelsäure die Flüssigkeit hinreichend, so tritt natürlich die Reaction von selbst ein[2]).

Sehr wichtig für den unzweifelhaften Nachweis des Digitalins ist der physiologische Versuch. Es gelingt bei subcutaner Anwendung von je 0,0012 g an Fröschen leicht, die Verlangsamung der Herzbewegung und den Stillstand in der Systole darzuthun.

Pikrotoxin.

Das Pikrotoxin, der giftige, krystallisirbare, stark bitter schmeckende Stoff der Kokkelskörner, der Früchte von *Menispermum Cocculus*, gehört weder nach seiner Zusammensetzung, noch nach seinen Eigenschaften zu den Alkaloiden. Es enthält keinen Stickstoff und reagirt neutral.

In kaltem Wasser ist das Pikrotoxin wenig löslich; von kochendem Wasser wird es ziemlich leicht gelöst; aus der Lösung krystallisirt es beim Abkühlen und Verdunsten in farblosen, meistens sternförmig gruppirten Nadeln. Die Lösung wird nicht durch Jodlösung, Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbstoff u. a. m., wohl aber durch Bleiessig bei Gegenwart von Ammoniak gefällt.

Säuren erhöhen die Löslichkeit in Wasser nicht, weil es keine Salze bildet, aber natronhaltiges Wasser löst es reichlicher; es hat also starken Basen gegenüber den Charakter einer schwachen Säure.

Weingeist löst es leicht; die Lösung giebt beim Verdunsten sehr charakteristische, lange, seidenglänzende Prismen. Auch Aether löst es ziemlich reichlich; die Lösung, wenn wasserfrei, hinterlässt es beim Verdunsten pulverig oder schuppig, nicht in Prismen. In Amylalkohol und Chloroform ist es reichlich löslich, unlöslich in Petroleumäther und Benzol.

Aus einer wässerigen neutralen oder sauren Lösung wird das Pikrotoxin beim Schütteln mit Aether, Chloroform oder Amylalkohol in

---

[1]) Mittelst des von Merck bezogenen *Digitalinum crystallisatum* (Digitin) konnte ich die Reaction nicht erhalten. Digitoxin liefert zunächst eine schmutzig braungrüne Zone; bald färbt sich aber die oberste Säureschicht braunroth, und es entsteht darunter ein intensiv blaugrünes Band, dessen Färbung schnell in Indigblau übergeht.

[2]) Diese Reaction ist die Umkehrung der Pettenkofer'schen Gallensäurereaction; sie beruht darauf, dass Digitalin und Digitaleïn als Glykoside sich unter Abspaltung von Zucker zerlegen. Da Digitoxin kein Glykosid ist, so kann es begreiflich die Erscheinung nicht geben. Alle Digitalinpräparate aber, die nicht lediglich aus diesem bestehen, werden sie hervorrufen.

diese, namentlich leicht in letztere übergeführt. Dadurch wird seine Trennung von den Alkaloiden (Colchicin u. a. ausgenommen) ermöglicht. Benzol und Petroleumäther entziehen es weder der neutralen, noch der sauren Lösung. Aus der alkalischen Lösung geht es nicht in bemerkbarer Menge in Aether u. s. w. über (v. Pöllnitz).

Giebt man zu einer Lösung des Pikrotoxins in natronhaltigem Wasser (Wasser und einige Tropfen Natronlauge) einen Tropfen oder einige Tropfen Fehling'scher Flüssigkeit [1]) und erwärmt gelinde, so erfolgt Ausscheidung von rothgelbem Kupferoxydul. In dieser Hinsicht verhält sich also das Pikrotoxin wie Traubenzucker (Stärkezucker) und wie manche andere indifferente organische Stoffe (Becker). Auch darin hat es Aehnlichkeit mit reducirendem Zucker, dass es in seiner alkalischen Lösung beim Erwärmen Zersetzung erleidet; die Lösung färbt sich gelb, dann ziegelroth; ja schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es durch alkalische Basen allmählich verändert.

Uebergiesst man Pikrotoxin in einem Porcellanschälchen mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt es sich orangeroth und löst sich mit gelber, höchstens röthlichgelber Farbe in der Säure auf. Breitet man die Lösung in dem Schälchen dünn aus und lässt vereinzelte Tropfen einer Lösung von rothem, chromsaurem Kalium hineinfallen, so werden diese sofort schön rothbraun umrändert; die Färbung geht in Folge der Vermischung der beiden Flüssigkeiten bald in ein schmutziges Braun über und macht, wenn man durch Umrühren mit einem Glasstäbchen völlige Mischung herbeiführt, schliesslich einem schönen Grün Platz.

Mischt man Pikrotoxin innig mit dem 3- bis 4fachen Salpeter, und befeuchtet man das Gemisch mit Schwefelsäure, so ist keine Veränderung wahrzunehmen; fügt man nun aber soviel concentrirte Kalilauge hinzu, dass das Gemisch ziemlich stark alkalisch reagirt, so kommt eine röthlichgelbe Färbung zum Vorschein, die aber nicht beständig ist. Langley, von welchem diese Reaction gefunden ist, sagt, dass sie einem dem Pikrotoxin anhängenden, stickstoffhaltigen Körper zukomme, nicht dem völlig reinen Pikrotoxin, Köhler vindicirt sie dem reinen Pikrotoxin.

Cantharidin.

Das Cantharidin ist derjenige Bestandtheil der sogenannten spanischen Fliegen oder Canthariden (*Lytta vesicatoria*), auf welchem die blasenziehende Wirkung dieser namentlich in Form von Pflastern oder Tincturen angewandten Käfer beruht. Es enthält keinen Stickstoff, ist kein Alkaloid, besitzt vielmehr den Charakter eines Säure-

[1]) Man löse 1 Thl. Kupfervitriol und 3 Thle. Weinsäure in 20 Thln. Wasser und füge soviel Natronlauge hinzu, als zur Herstellung einer klaren blauen Lösung erforderlich ist. Die Flüssigkeit darf nicht schon beim Erhitzen für sich Kupferoxydul abscheiden.

anhydrids und geht mit Basen ausgeprägte Salze ein. Es bildet kleine, farblose, glänzende, bei 218° C. schmelzende, rhombische Schüppchen von neutraler Reaction, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, sich sehr schwer in heissem Wasser, leichter in säurehaltigem Wasser auflösen. Kali- oder natronhaltiges Wasser löst es sehr leicht. Die Lösung enthält salzartige Verbindungen des Cantharidins [1]). Alkohol löst es in geringer Menge, Aether wie Benzol lösen es reichlicher, Chloroform, Aceton und Essigäther sehr reichlich. Auch in fetten und ätherischen Oelen ist es auflöslich. Diese Lösungen wirken selbst bei sehr geringem Gehalte an Cantharidin stark reizend und blasenziehend auf die Haut. Es ist an sich wenig flüchtig, verflüchtigt sich aber aus seiner siedenden Lösung in Wasser und Weingeist in geringer Menge.

Die mittelst der erforderlichen Menge von Kali- oder Natronlauge dargestellten Lösungen des Cantharidins werden, in nicht zu verdünntem Zustande, durch Chlorcalcium, Chlorbarium, Quecksilberchlorid und salpetersaures Silber weiss, durch schwefelsaures Kupfer grau gefällt. Aether, Benzol, namentlich Chloroform und Essigäther entziehen es seiner sauren, nicht seiner alkalischen wässerigen Lösung.

Da charakteristische Reactionen auf Cantharidin nicht bekannt sind, so muss man zur Constatirung desselben wiederum zum physiologischen Experimente greifen. Zu dem Zwecke nimmt man die Verbindung in etwas heissem Provenceröl auf, tränkt mit der Lösung ein Läppchen von Leinwand (oder Charpie) und befestigt dieses mittelst Heftpflaster auf dem Oberarme oder der Brust. Es wird bald Röthung der Haut resp. Pustel- oder Blasenbildung auf derselben eintreten. Die blasenziehende Wirkung des Cantharidins kann noch mit 0,00014 g constatirt werden. Auch die Lösungen der salzartigen Verbindungen des Cantharidins wirken blasenziehend. Cantharidin ist gegenüber Fäulnissprocessen sehr beständig. Da die spanische Fliege oder daraus bereitete Extracte nicht selten in verbrecherischer Absicht als Abortivmittel benutzt werden, so gehören Cantharidinvergiftungen nicht eben zu den Seltenheiten.

Ptomaïne [2]) (Leichen- oder Cadaveralkaloide).

Unter obigen Namen begreift man Stoffe, die, weil sie sich unter dem Einflusse der Fäulniss in thierischen (auch pflanzlichen) Massen

---

[1]) Diese salzartigen Verbindungen sind nicht auf das Cantharidin, sondern auf eine aus diesem durch Aufnahme von Wasser entstehende Verbindung, die Cantharidinsäure, zu beziehen. Wird die Lösung eines Salzes dieser Säure mit einer mineralischen Säure versetzt, so scheidet sich nicht Cantharidinsäure, sondern, unter Abspaltung von Wasser, Cantharidin aus. Das Cantharidin ist hiernach als das Anhydrid der Cantharidinsäure aufzufassen; es steht in derselben Beziehung zu dieser, wie beispielsweise das Santonin zu der Santoninsäure.

[2]) Von πτῶμα, der Leichnam. Da der Genitiv πτώματος lautet, so wäre es richtiger, Ptomatine zu sagen; indessen „usus tyrannus“.

aus deren Eiweissverbindungen bilden, deshalb nicht selten in faulenden Leichentheilen, besonders in den der gerichtlich-chemischen Untersuchung am häufigsten unterliegenden Eingeweiden angetroffen werden. Die Bedeutung dieser Stoffe für die gerichtliche Chemie, namentlich für die Ausmittelung der Alkaloide, ergiebt sich daraus, dass sie häufig in ihrem allgemeinen Verhalten gegen Lösungsmittel wie gegen Reagentien pflanzlichen Alkaloiden gleichen, ja, dass einzelne unter ihnen sogar für ganz bestimmte Pflanzenbasen charakteristische Reactionen geben und sich auch hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung diesen an die Seite stellen. Das ist um so auffallender, als sie nach ihrer chemischen Natur durchaus nicht sämmtlich den eigentlichen Alkaloiden vergleichbare Verbindungen sind, d. h. zu den stickstoffhaltigen organischen Basen gehören, sondern als Peptone und diesen verwandte, nicht selten wohl auch des einheitlichen Charakters entbehrende Stoffe angesprochen werden müssen und demnach keineswegs auf den Namen eigentlicher Fäulnissalkaloide Anspruch erheben können. Als solche dürften, streng genommen, nur die einheitlichen, meistens den Diaminen oder Iminen der Fettreihe angehörenden, mehr oder weniger gut charakterisirten Verbindungen bezeichnet werden, deren Kenntniss als Producte der Zersetzung von faulenden Eiweissstoffen, bedingt durch die Lebensthätigkeit niederer Organismen (Bacterien, Bacillen u. a. m.), wir namentlich den classischen Untersuchungen von L. Brieger verdanken [1]). Diese wahren Ptomaïne sind aber für die forensische Chemie lange nicht von der Bedeutung wie jene peptonähnlichen Stoffe, da sie, soweit sie überhaupt im üblichen Gange der Untersuchung in Betracht kommen können, kaum alkaloidähnliche, farbige Reactionen geben, der Mehrzahl nach nicht giftig wirken und meistens auch nur in ausserordentlich geringer Menge sich bilden [2]). Es liegt auf der Hand, dass das Vorkommen alkaloidartiger Stoffe in Leichentheilen die Sicherheit des chemischen Nachweises von Pflanzenbasen in nicht geringem Grade gefährden und unter Umständen die Beantwortung der Frage, ob eine

[1]) Brieger hat die Ergebnisse seiner Untersuchungen in einem in drei Heften erschienenen Werkchen, Ueber Ptomaine; Untersuchungen über Ptomaine; Weitere Untersuchungen über Ptomaine. Berlin 1885 u. 1886, Verlag von A. Hirschwald, zusammengestellt.

[2]) Ich stimme Dragendorff durchaus bei, wenn er behauptet, dass die Bezeichnung „Ptomaïn" von Gerichtschemikern jetzt nicht selten missbraucht wird, insofern als diese fast jede fremde Substanz, welche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen mit und statt der organischen Gifte abgeschieden wird, so benennten, obgleich das doch sehr verschiedene Verbindungen sein könnten. Bei Untersuchung von Blut und blutreichen Organen fänden sich darunter Hämatin und andere erst unter den Händen des Chemikers entstandene Zersetzungsproducte des Hämoglobins, bei Magen- und Darminhalt den Peptonen nahestehende Verbindungen u. s. w. Trotzdem möge es mir aber gestattet sein, im forensisch-chemischen Sinne, schon der Vereinfachung halber, den Begriff weiter zu stecken, unter Ptomaïnen, collectivisch, alle diejenigen Stoffe zu verstehen, die etwa bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu Täuschungen führen könnten, weil sie sich alkaloidähnlich verhalten.

bei einer forensischen Untersuchung abgeschiedene giftige Base wirklich ein von aussen eingeführtes Alkaloid pflanzlichen Ursprungs oder ein durch Fäulniss entstandenes Ptomaïn sei, dem Bereiche der Möglichkeit entrücken muss. So sind die Ptomaïne für die gerichtliche Chemie keineswegs lediglich von theoretischer, sondern zugleich von einer eminent praktischen Bedeutung, und haben diese denn auch bereits mehrfach gezeigt. Die Literatur hat eine Anzahl von Criminalfällen verzeichnet, in denen Sachverständige offenbar Ptomaïne für Pflanzenalkaloide gehalten und dadurch Criminalprocesse heraufbeschworen haben, deren Ausgang leicht zum Justizmorde hätte führen können!

So z. B. in dem durch den Tod des italienischen Generals Gibbone herbeigeführten, zu Rom verhandelten Criminalprocesse, in welchem der Bediente des Verstorbenen einer mit Delphinin oder einer delphininhaltigen Substanz bewirkten Intoxication geziehen wurde, weil die ersten Sachverständigen aus den Eingeweiden das Delphinin genannte Gemenge der Pflanzenbasen der Ritterspornarten isolirt zu haben glaubten. Francesco Selmi, der leider zu früh für die Wissenschaft verstorbene italienische Chemiker, dessen unermüdlicher Forschungseifer unsere Kenntnisse über die Ptomaïne in höchstem Grade gefördert hat, bewies dann aber in dem ihm in diesem Falle übertragenen Superarbitrium völlig überzeugend, dass das vermeintliche Delphinin eines der von ihm zu jener Zeit schon wiederholt beobachteten und studirten Ptomaïne sei. Ein anderer Fall betrifft die angebliche Vergiftung der Wittwe Sonzogno in Cremona, in deren exhumirten Leichentheilen die ersten Experten Morphin gefunden zu haben wähnten, während wiederum Selmi den unanfechtbaren Beweis dafür lieferte, dass die für Morphin angesehene Substanz nur ein Ptomaïn war. In einem dritten, ebenfalls in Italien, zu Verona, verhandelten Falle, in welchem die Anklage auf Vergiftung mit einer Pflanzenbase lautete, verhinderte lediglich die Erwägung, dass es sich bei den Ergebnissen der Analyse um eine Täuschung und Verwechselung mit einem Ptomaïne handeln könne, die Verurtheilung des Angeklagten. Dieser Fall ist namentlich deshalb interessant, weil dabei ein Gift in Frage kam, welches so prägnante und charakteristische Reactionen bietet, wie kaum eine andere Pflanzenbase, nämlich Strychnin[1])! Viel Aufsehen machte vor einigen Jahren auch der Process gegen den Prof. Dr. Urbino de Freitas zu Oporto. Die in diesem Falle, der mit der Verurtheilung des Angeklagten wegen Giftmordes seiner Nichte zum Tode endigte, von den portugiesischen Sachverständigen aus den Eingeweiden der vermeintlich Vergifteten abgeschiedenen Körper waren von den Sachverständigen bezw. als Morphin, Narceïn, Delphinin angesprochen worden. Deutsche Sachverständige aber — Beckurts, Bischoff, Brieger und Dragendorff — welche durch die Familie des Verurtheilten zu einem Obergutachten veranlasst wurden, konnten dem gegenüber bestimmt darthun, dass auch hier nur peptonähn-

---

[1]) Die oben erwähnten Processe sind von Th. Husemann in einer Reihe von in höchstem Grade lesenswerthen Abhandlungen beleuchtet worden. Diese: „Die Ptomaïne und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie“ betitelten Abhandlungen finden sich im Archiv für Pharmacie (Rhe. 3) Bd. 16, 17, 19, 20 und 21 resp. S. 169, 327, 187, 270, 401 und 481.

liche Ptomaïne vorlagen, und sie verhinderten so einen Justizmord[1])! Die Bedeutung, welche die in Rede stehenden Körper für die forensische Chemie besitzen, dürfte aber in auffälligster Weise die Thatsache bekunden, dass der italienische Justizminister im Jahre 1880 sich bewogen gesehen hat, eine aus namhaften Chemikern und Pharmakologen Italiens zusammengesetzte Commission zur genauen Prüfung der Leichenalkaloide einzusetzen! Auch die deutsche Criminalstatistik hat Fälle verzeichnet, wo die Verwechselung von Ptomaïnen mit giftigen Pflanzenbasen von Seiten der Experten Weiterungen veranlasste und wohl zu Justizirrthümern hätte führen können. So wurde z. B. gelegentlich eines vor mehreren Jahren hier in Braunschweig verhandelten Criminalfalles ein aus der Leiche eines mit Arsenik vergifteten Mannes abgeschiedenes flüssiges Ptomaïn, irrthümlicher Weise, von dem erstinstanzlichen chemischen Sachverständigen mit voller Bestimmtheit für Coniin angesprochen!

Die schwierige Lage, worin sich aus den im Vorstehenden entwickelten Gründen der chemische Sachverständige unter Umständen und in Fällen, wo es sich um den Nachweis von pflanzlichen Alkaloiden handelt, befindet, kann nun aber noch dadurch gesteigert werden, dass auch in verdorbenen Nahrungsmitteln nicht selten toxische Stoffe vorkommen, welche das allgemeine Verhalten der Alkaloide zeigen und unzweifelhafte Ptomaïne sind. So ist erwiesen, dass bei den Vergiftungen durch verdorbene Fleischwaaren (Wurst) oder durch Käse alkaloidartige Körper (Tyrotoxin, Käsegift) eine Rolle spielen, wie man gegenüber neueren Forschungen annehmen darf, dass eine sehr verderbliche Volkskrankheit Italiens und einiger anderer Länder, in denen der Mais einen Hauptbestandtheil der Nahrung bildet, das Pellagra, durch alkaloidische Stoffe entsteht, welche sich auf dem Wege der Fäulniss aus den Bestandtheilen des Mais bilden. Einzelne aus faulendem Mais dargestellte derartige Körper wirken tetanisirend, wie Strychnin, während andere, unter abweichenden Bedingungen entstandene Fäulnissproducte des Samens eine narkotisirende und lähmende, bisweilen zugleich eine dem Nicotin ähnliche Wirkung verursachten[2]).

Endlich verdient noch besonders hervorgehoben zu werden, dass sogar schon im lebenden Organismus aus thierischen und pflanzlichen Eiweissstoffen durch bacterielle Thätigkeit (pathogene Mikroben), z. B.

---

[1]) Der Process ist ganz ausführlich in einem zu Porto im Jahre 1893 (Typographia Occidental) erschienenen Werke besprochen worden, das den Titel trägt: Relation medico-legale de l'affaire Urbino de Freitas und von Dr. A. Antonio do Souto, M. R. Da Silva Pinto, J. Pinto De Azevedo und A. I. Ferreira Da Silva verfasst ist.

[2]) Es ist wohl interessant genug, um hier Erwähnung zu verdienen, dass die toxischen Eigenschaften der Ptomaïne selbst wilden Völkerschaften bekannt sind. Taplin behauptet (New. Rem. 1879), dass die Narrinjeris, die Bewohner des unteren Murray in Süd-Australien, sich zum Tödten ihrer Feinde der jauchigen Masse bedienen, welche bei der Fäulniss von Leichentheilen entsteht. Mit jener Masse bestreichen sie Knochensplitter, womit sie die Haut des zu tödtenden Feindes ritzen. Der Tod soll bald und unter heftigen Schmerzen erfolgen.

bei Infectionskrankheiten oder bei anderen pathologischen Zuständen, alkaloidähnliche giftige Producte entstehen, die man ebenfalls als Ptomaïne bezeichnet. Zu den ptomaïnartigen Stoffwechselproducten der den Typhus bedingenden Mikroben gehört z. B. das sehr giftige Typhotoxin. Als Stoffwechselproducte solcher Mikroben bilden sich auch eigenthümliche giftige Eiweissstoffe, die man Toxalbumine genannt hat. Sie sind meistens leicht zersetzbar und verlieren beim Erhitzen ihrer Lösung ihre giftige Wirkung. Ein solches Toxalbumin entsteht z. B. durch die bacterielle Thätigkeit der Diphtheriebacillen; auch das Gift der Spinnen und Schlangen scheint in diese Kategorie von Eiweissstoffen zu gehören [1]).

Unter diesen Verhältnissen darf es als ein sehr glücklicher Umstand bezeichnet werden, dass nur in ganz seltenen Fällen chemisches und physiologisches Verhalten bei einem Ptomaïne sich decken, kaum jemals die Gesammtheit seiner Reactionen zu einem und demselben pflanzlichen Alkaloide stimmt, wie sich auch nicht immer gegen Lösungsmittel — beim „Ausschütteln" — der Fäulnissstoff genau so verhält, wie dasjenige Alkaloid, dessen Reactionen in höherem oder geringerem Grade er uns vorspiegelt, wie Dragendorff sich ausdrückt, vortäuscht [2]).

Was nun die allgemeinen Eigenschaften der Ptomaïne anlangt, so sind einzelne stark giftig, andere sind es in geringerem Grade oder gar nicht; einige derselben sind flüssig und zum Theil so flüchtig, dass sie schon mit siedendem Aether verdampfen, andere flüssig und weniger oder gar nicht flüchtig, noch andere fest und krystallinisch. Ihr Geschmack ist häufig ein scharfer, selten ein bitterer; auf der

---

[1]) Die neuere medicinische Wissenschaft nimmt an, dass eine ganze Anzahl von Erkrankungen des menschlichen Körpers auf der Bildung derartiger Toxalbumine oder verwandter giftiger Verbindungen als Stoffwechselproducte pathogener Mikroben beruht. Daran, dass der Mensch nicht selten seinem Körper mittelst der Nahrungsmittel Alkaloide oder alkaloidähnliche Stoffe zuführt — man denke nur an das Caffeïn im Caffee und Thee, das Theobromin im Cacao — hätte ich wohl schon früher erinnern sollen. Auch möchte ich hier darauf aufmerksam gemacht haben, dass auf etwa als Heilmittel genossene Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen besonders Rücksicht zu nehmen ist, und dass diese sich innerhalb des Organismus in Producte umgebildet haben können, die andere Reactionen als die Muttersubstanz geben.

[2]) Nur ein Ptomaïn ist — so weit unsere Kenntnisse reichen — in all und jeder Hinsicht, wie Brieger gefunden hat, mit einem pflanzlichen Alkaloide identisch, nämlich das Leichenmuscarin. Es ist dieses dasselbe Alkaloid, welches in dem allbekannten Fliegenpilze (*Agaricus muscarius*) vorkommt und den Namen Muscarin führt, eine syrupöse, über Schwefelsäure erstarrende, an der Luft bald wieder zerfliessende, geruchlose und geschmacklose Masse, leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, nicht in Aether löslich, von stark alkalischer Reaction und sehr giftiger Wirkung. Es verengt die Pupille und verlangsamt die Herzthätigkeit, entgegengesetzt dem Atropin. Beim Erhitzen mit Bleioxyd entwickelt Muscarin den Geruch nach Trimethylamin.

Zunge verursachen sie meistens Vertaubung. Sehr verschieden verhalten sie sich gegen Lösungsmittel; während Petroleumäther und auch Benzol einer sauren Lösung kaum eins der bekannteren Ptomaïne entzieht, nimmt Aether einige daraus auf; die Mehrzahl der Fäulnissbasen geht aus alkalischer Flüssigkeit in Aether über, andere werden nur durch Chloroform, noch andere nur durch Amylalkohol aufgenommen; der Rest endlich ist in keinem der genannten Medien löslich, er wird demnach bei Untersuchungen auf Alkaloide in dem Ausschüttelungsrückstande verbleiben. Wie sich die Ptomaïne gegen Lösungsmittel verschieden verhalten, so auch gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien. Einige geben mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Kaliumcadmiumjodid, Phosphormolybdänsäure u. a. m. Niederschläge, andere werden durch die genannten Reagentien nicht gefällt; mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure liefert die Mehrzahl krystallinische Verbindungen. Als Producte einer in der Regel bei Ausschluss von Luft oder doch wenigstens bei unvollkommenem Zutritt derselben stattgefundenen Fäulniss, wo also der Sauerstoff höchstens eine untergeordnete Rolle spielen konnte, zeichnen sich die Ptomaïne im Allgemeinen, namentlich aber die, welche bei Anwendung des Stas-Otto-schen Verfahrens aus alkalischer Lösung in Aether übergehen, durch stark reducirende Eigenschaften aus, führen z. B. meistens momentan rothes Blutlaugensalz in gelbes Blutlaugensalz über (Brouardel und Boutmy). Da jedoch eine ganze Anzahl pflanzlicher Alkaloide das gleiche oder ein ähnliches Verhalten zeigt, d. h. mehr oder weniger schnell und ausgiebig Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium reducirt — ich mache hier nur auf Morphin, Apomorphin, Narceïn, Codeïn, Veratrin, Strychnin, Brucin, Atropin, Aconitin, Nicotin, Coniin, sowie auf Digitalin und Pikrotoxin aufmerksam — so bietet dasselbe durchaus nicht in jedem Falle ein Mittel zur Unterscheidung eines vegetabilischen Alkaloids von einem Fäulnissalkaloide dar [1]).

Dasselbe lässt sich wohl auch von der von Wefers, Bittink und von Dissel empfohlenen Modification dieser Reaction sagen, die darin besteht, dass man chromsäurehaltiges Eisenchlorid als Oxydans verwendet. Man operirt so, dass man die fragliche Substanz auf einem Uhrschälchen mit einem Tropfen etwa 2,5 procentiger Salzsäure versetzt, dann ein Körnchen Ferridcyankalium zufügt und nach der Lösung bezw. Mischung einen Tropfen des Oxydans [2]).

Ebenso wie an einem Universalreagens auf Ptomaïne, gebricht es auch an einer allgemein giltigen Methode der Trennung der Ptomaïne von pflanzlichen Alkaloiden, was wiederum nicht Wunder nehmen

---

[1]) Vergl. Gautier, Bull. de l'Acad. de Méd. Nr. 20, p. 620, 1881, sowie Beckurts, Archiv d. Pharm. (Rhe. 3), Bd. 20, p. 104.

[2]) 2,5 g krystallisirtes Eisenchlorid werden mit 2 ccm 11 procentiger Salzsäure mit Wasser zu 100 ccm aufgelöst. Zu 30 ccm dieser Lösung fügt man dann 0,15 g krystallisirte Chromsäure [Husemann, Archiv d. Pharmacie, Bd. 22, S. 532 (1884)].

kann, wenn man berücksichtigt, welch' verschiedenartige Stoffe man als Ptomaïne bezeichnet. Zu dem Zwecke haben Hilger und Tamba [1]) gerathen, Aetherauszüge der mit Gyps verdunsteten Ausschüttelrückstände darzustellen und diese mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure zu fällen. Es soll nur dann ein Niederschlag entstehen, wenn der fragliche Stoff ein Pflanzenalkaloid ist, Fäulnissalkaloide hingegen sollen keine Fällung erleiden. Das mag in der Mehrzahl der Fälle zutreffen, aber nicht in allen. Cadaverin z. B. wird aus seiner ätherischen Lösung durch Oxalsäure gefällt, obgleich es ein exquisites Ptomaïn darstellt. Für besondere Fälle, namentlich wo es sich um die Beseitigung von peptonähnlichen Ptomaïnen handelt, empfiehlt Dragendorff das durch mehrmaliges Wiederlösen des Rückstandes der Ausschüttelung in säurehaltigem Wasser und wiederholte Ausschüttelungen thunlichst zuvor gereinigte Product schliesslich derselben Reinigungsmethode zu unterwerfen, die Dannenberg zur Beseitigung des oben (S. 70) erwähnten nicht giftigen, im Biere beobachteten, colchicinähnlichen, wahrscheinlich peptonartigen Körpers mit Nutzen angewandt hat.

Mit verschiedenen Reagentien liefern die Ptomaïne Farbenerscheinungen, welche denen einzelner Pflanzenalkaloide, z. B. Morphin, Veratrin, Delphinin, Aconitin, mehr oder weniger gleichen; gewöhnlich ähnelt jedoch das Pflanzenalkaloid nur mittelst der einen oder der anderen seiner specifischen Reactionen, durchaus nicht mittelst der Gesammtheit dieser einem Ptomaïn, weicht in seinem übrigen Verhalten von diesem ab. Auch hinsichtlich der physiologischen Wirkung unterscheiden sich die Ptomaïne glücklicher Weise meistens wesentlich von denjenigen Pflanzenbasen, mit welchen sie nach ihren äusseren Eigenschaften und dem Verhalten gegen Reagentien die grösste Analogie zeigen, demnach verwechselt werden könnten.

Uns interessiren natürlich namentlich diejenigen Ptomaïne, welche mit dem einen oder anderen pflanzlichen Alkaloide Aehnlichkeit besitzen und deshalb bei forensischen Untersuchungen zu Irrthümern verleiten können. In Folgendem sollen die wichtigsten dieser in Kürze besprochen werden [2]).

---

[1]) Chem. Centralblatt 1886, 506.

[2]) Ein näheres Eingehen auf diese Körper gestatten begreiflich die dieser „Anleitung" gesteckten Grenzen nicht. Für diejenigen, welche sich weiter mit dem Gegenstande bekannt machen wollen, erwähne ich, dass Selmi im Jahre 1881 ein grösseres, über 300 Seiten umfassendes Werk: „*Ptomaine od alcaloidi cadaverici e prodotti analoghi da certe malatti in correlazione colla medicina legale*" (Ueber Ptomaïne oder Leichenalkaloide und analoge Producte gewisser Krankheiten in ihrer Beziehung zur gerichtlichen Medicin) herausgegeben hat, nachdem er bereits im Jahre 1878 seine etwa sechsjährigen Erfahrungen über die in Rede stehenden Verbindungen in einer kleinen unter ähnlichem Titel und wie das grössere Werk zu Bologna erschienenen Schrift zusammengestellt hatte. Ein ausführliches Capitel über Ptomaïne findet sich in dem „*Précis de toxicologie*" von A. Chapuis, Paris 1882, und zur Orientierung über den Gegenstand ist recht wohl ein vor der naturfor-

Leichenconiine. Den flüssigen pflanzlichen Alkaloiden ähnliche Ptomaïne sind verhältnissmässig häufig in den Eingeweiden von in Fäulniss übergegangenen, längere Zeit inhumirten Leichen, sowohl auf natürlichem Wege, als auch nach Giftgenuss verstorbener Personen gefunden worden. Diese Ptomaïne sind farblose oder gelblich gefärbte, stark alkalisch reagirende, dünnflüssige bis dickflüssige Flüssigkeiten von mehr oder minder ausgeprägtem, häufig an Coniin oder an Nicotin erinnerndem Geruche und scharfem, tabakartigem Geschmacke, zu einem Theil nicht giftig, zum anderen Theil von toxischer Wirkung, entweder in Wasser löslich oder darin unlöslich; etliche gehen aus saurer und aus alkalischer Lösung in Aether über, andere können nur der alkalischen Lösung durch Aether entzogen werden. Auch in ihrem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien zeigen diese Cadaveralkaloide nicht selten mit Coniin oder mit Nicotin eine grosse Aehnlichkeit.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung von bereits in Fäulniss übergegangenen Intestinis eines plötzlich verstorbenen Kindes auf Alkaloide nach der Stas-Otto'schen Methode (siehe unten) erhielt Schwanert im Jahre 1874 [1]), durch Verdunsten der ätherischen Ausschüttelung aus der alkalischen Lösung der Leichentheile, einen flüssigen alkaloidischen Körper, der seiner leichten Flüchtigkeit und seines eigenthümlichen Geruches wegen weder für Coniin noch für Nicotin angesprochen werden konnte. Die Vermuthung, dass derselbe putriden Ursprunges sei [2]), fand ihre Bestätigung dadurch, dass es gelang, den gleichen basischen Körper mittelst des

---

sehenden Gesellschaft zu Freiburg i. B. gehaltener Vortrag von C. Willgerodt geeignet, welcher unter dem Titel: „Ueber Ptomaïne mit Bezugnahme auf die bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu berücksichtigenden Pflanzengifte“ zu Freiburg 1882 erschienen ist. Von der Bedeutung des Brieger'schen Werkes habe ich schon gesprochen. Eine Zusammenstellung zahlreicher Ptomaïne bringt Brieger auch in Virchow's Archiv 115, 488 (1889) und Kobert in seinem Compendium der praktischen Toxikologie. Kurze fortlaufende Mittheilungen über die wichtigsten einschlägigen Publicationen haben die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft sowie die Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius gebracht, und eine Fülle von wichtigen Daten enthalten die bereits erwähnten, lichtvollen Abhandlungen von Husemann, denen von mir für dieses Werkchen manches sich auf den Gegenstand Beziehende entnommen wurde.

[1]) Zur Nachweisung von Alkaloiden in Leichentheilen. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft VII, 1332.

[2]) Schon 1866, mit welchem Jahre die eigentliche Geschichte der Cadaveralkaloide beginnt, hatten H. Bence Jones und A. Dupré aus menschlichen und thierischen Organen, namentlich aus den Nieren, einen alkaloidartigen Körper, den sie später aus allen Organen, Geweben und Flüssigkeiten des menschlichen und thierischen Körpers mittelst Aether (aus alkalischer, nicht aus saurer Lösung) extrahiren konnten, gewonnen, dessen Sulfatlösung blau fluorescirte, wie die des schwefelsauren Chinins; sie gaben jener Base den Namen „animalisches Chinoidin“ (vergl. Zeitschr. f. Chemie 1866, 348, und Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1491). Nachdem sodann das Studium der Cadaveralkaloide sieben Jahre so gut wie geruht hatte, theilte Selmi unter dem 9. Februar 1873 in den Acten der Akademie zu Bologna mit (i. A. Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 143), dass er bei Behandlung von gefaulten, wie frischen Eingeweiden, nach der Stas-Otto'schen Methode zur Aufsuchung von pflanzlichen Alkaloiden, wiederholt basischen Stoffen begegnet sei, welche die allgemeinen Alkaloidreactionen gaben, stark reducirende Eigenschaften besassen und beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine violettrothe Farbe lieferten. Selmi bewies, dass hier weder

gleichen Verfahrens aus etwa bei 30° C. 16 Tage gestandenen und vollständig putriden Organen (Milz, Nieren, Leber und Gedärmen) einer Person zu gewinnen, die unzweifelhaft auf natürlichem Wege gestorben war. Schwanert beschreibt das Ptomaïn als ein gelbliches Oel, welches schon mit siedendem Aether sich bemerkbar verflüchtigte, für sich bereits langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher und vollständig beim Erwärmen verdampfte, rothes Lackmuspapier stark bläute, eigenthümlich, an Propylamin erinnernd, roch, etwas widerlich, aber nicht bitter, schmeckte und stark reducirende Eigenschaften besass. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure hinterliess beim Verdunsten leicht zerfliessliche, weisse, aus kleinen spitzen Nadeln bestehende Krystalldrusen, die leicht in Wasser, schwerer in Weingeist löslich waren und auf Zusatz von Natronlauge weisse, unangenehm riechende Dämpfe entwickelten.

Die Anfangs farblose Lösung des salzsauren Salzes in concentrirter Schwefelsäure wurde allmählich schmutzig braungelb, beim Erwärmen für sich graubraun, unter Zusatz von Molybdänsäure erwärmt, prachtvoll blau, dann grau; mit Kaliumbichromat färbte sich die Lösung in Schwefelsäure röthlich braun, bald grasgrün; in Salpetersäure löste sich die Verbindung mit gelber Farbe. Die weingeistige Lösung des Hydrochlorats gab mit Platinchlorid einen schmutzig gelben, mikrokrystallinischen, mit Goldchlorid einen blassgelben, amorphen, mit Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen, mit Jodjodkalium einen hellbraunen, mit Kaliumquecksilber-

---

Kreatin oder Kreatinin, noch Tyrosin, Leucin oder Glycin vorlagen, sondern eigenthümliche, durch Fäulniss aus eiweissartigen Stoffen entstandene Körper. Diese Mittheilung des verdienstvollen italienischen Chemikers wirkte ausserordentlich anregend. Zunächst veranlasste sie im Juli 1874 Rörsch und Fassbender (Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1064), darauf aufmerksam zu machen, dass sie schon 1871 bei der gerichtlich-chemischen Untersuchung einer Leiche nach der Stas-Otto'schen Methode (aus Leber, Milz und Nieren, nicht aus Magen und Darm, welche in Folge von gegebenem Brechweinstein auffallend leer waren), sowohl aus saurer, wie aus alkalischer Lösung durch Aether einen starren, unkrystallisirbaren, geschmacklosen Stoff von den allgemeinen Eigenschaften der Alkaloide erhalten hätten, der weder mit Colchicin, Veratrin, Atropin und Digitalin, noch mit Strychnin, Brucin u. a. m. identisch sein konnte. Auch aus frischer Ochsenleber zogen sie nach demselben Verfahren, aus saurer und alkalischer Lösung, durch Aether ein Alkaloid aus; ebenso Gunning, welcher bei Gelegenheit einer stattgefundenen Leberwurstvergiftung in Middelburg gesunde, gekochte Leber auf alkaloidische Stoffe prüfte. Bald nachher publicirten weitere Beobachtungen über Fäulnissalkaloide: Gude (Pharm. Zeitung 1874), Brix (ibid.), Hager (Pharm. Centralhalle 1874, Nr. 52), Oldekop (ibid. 1875, Nr. 8) u. A. m. — Auffallender Weise reclamirt der französische Chemiker Gautier — (Unkenntniss der einschlägigen Literatur oder Arroganz?) — für seine Person die Priorität der Entdeckung der Ptomaïne, wenngleich er erst nach dem Jahre 1870 einer Fäulnissbase begegnete — und noch dazu Selmi gegenüber, dem es trotz seiner eminenten Verdienste um die Kenntniss der in Rede stehenden Verbindungen, meines Wissens, nie in den Sinn gekommen ist, die Priorität für sich in Anspruch zu nehmen!! Uebrigens hat nach einer Mittheilung von Hager (Pharm. Centralhalle 1874, 425) schon lange vor Bence Jones, bereits im Jahre 1865, der Medicinalassessor Marquardt in Stettin bei einer Untersuchung von menschlichen Eingeweiden auf Alkaloide eine dem Coniin ausserordentlich verwandte undefinirbare Base beobachtet, welche nur dadurch von jenem unterschieden war, dass ihre wässerige Lösung beim Erwärmen sich nicht trübte. Hiernach wäre diese Base das erste bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung aufgefundene Ptomaïn.

jodid einen schmutzig weissen Niederschlag; durch Kaliumcadmiumjodid wurde sie nicht gefällt, durch Gerbsäure langsam getrübt; mit Phosphormolybdänsäure gab sie einen gelben, zusammenballenden, durch Ammoniak sich bläuenden Niederschlag. Physiologische Versuche wurden mit dem Alkaloide leider nicht angestellt.

Ein mit keinem der bekannten flüssigen und flüchtigen pflanzlichen Alkaloiden zu identificirendes, in Aether und auch in Petroleumäther leicht lösliches Alkaloid [1]), welches im Lichte der heutigen Wissenschaft unzweifelhaft als ein Leichenalkaloid erscheint, hat, wie ich oben bereits andeutete, in dem Processe Brandes-Krebs, einer *cause célèbre*, welche im Herbst des Jahres 1874 vor dem Schwurgerichte zu Braunschweig verhandelt wurde und mit der Verurtheilung der beiden des Giftmordes angeklagten Personen zum Tode endigte, eine grosse Rolle gespielt. Aus den frischen Leichentheilen des hierorts unter verdächtigen Erscheinungen verstorbenen Bäckermeisters Krebs war von zwei hiesigen Chemikern ausser Arsen, nach dem Verfahren von Stas-Otto, aus alkalischer Lösung durch Aether ein Alkaloid extrahirt und bestimmt für Coniin gehalten worden. Nach genauer Prüfung dieses mir zum Superarbitrium übergebenen Körpers musste ich erklären, dass derselbe, obwohl dem Coniin resp. Nicotin sehr ähnlich, dennoch weder mit jenem, noch mit diesem identisch sein könne, war aber nicht im Stande, ihn für ein anderes der mir bekannten pflanzlichen Alkaloide anzusprechen.

Das von mir durch Ueberführung in Oxalat, Aufnehmen desselben in Alkohol, Verdunsten der alkoholischen Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und schliessliches Ausschütteln der mit Kali übersättigten wässerigen Lösung mit Petroleumäther gereinigte Alkaloid blieb beim Verdunsten des Lösungsmittels als hellgelbes Oel zurück, das in kleinster Menge eigenthümlich unangenehm, wesentlich verschieden vom Coniin, am ähnlichsten den Siewert'schen Lupinenalkaloiden, roch, stark alkalisch reagirte und intensiv bitter schmeckte. Die Spuren des Alkaloides, welche sich beim Verdunsten seiner Lösung in Petroleumäther bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigten, afficirten bereits die Geschmacksnerven in hohem Grade. Hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wasser (die wässerige Lösung trübte sich beim Erwärmen nicht), seiner Fällbarkeit durch Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid u. a. m. stellte es sich dem Nicotin an die Seite, unterschied sich jedoch von diesem dadurch, dass sein salzsaures Salz krystallinisch und doppelt brechend war. Mit Jod in ätherischer Lösung zusammengebracht, gab es auch nicht die für Nicotin charakteristischen Roussin'schen Krystalle, sondern reichliche Mengen kleiner, dunkelgrüner, nadelförmiger Krystalle. Es war in hohem Grade giftig. 7 cg, einem grossen Frosche subcutan beigebracht, tödteten denselben fast sofort; 44 mg, ebenso einer erwachsenen Taube applicirt, tödteten dieselbe nach wenigen Minuten [2]).

---

[1]) Nach Dragendorff (Ber. d. d. chem. Ges. 1882, 2362) sollen durch Petroleumäther, abweichend von den flüssigen Pflanzenalkaloiden, Ptomaïne nicht aufgenommen werden, weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung. Diese Behauptung ist gegenüber der oben erwähnten Thatsache nicht mehr in vollem Umfange aufrecht zu halten.

[2]) Während der Schwurgerichtsverhandlungen traten sämmtliche chemische Sachverständige meiner Ansicht bei, so dass wir die u. a. an uns gestellte Frage: Ist in der am 8. December vorigen Jahres secirten Leiche des am 6. December e. a. ver-

Auch Selmi hat das Auftreten eines dem Coniin ähnlichen basischen Stoffes in faulenden animalischen Substanzen wiederholt constatirt, zuerst im Jahre 1876. Durch Destillation von in Alkohol aufbewahrten Theilen einer menschlichen Leiche, Ansäuern des Destillates mit Salzsäure, Abdampfen, Behandeln des Rückstandes mit Baryt und Aether und freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung bekam er einen Rückstand flüchtiger

---

storbenen Bäckermeisters Karl Krebs resp. den den Sachverständigen übergebenen Theilen desselben und zwar: a) in dem Magen und dessen Inhalt, b) in den übrigen Organen und Körpertheilen: ein Pflanzengift aufgefunden? — einstimmig dahin beantworteten: Aus den bei der am 8. December vorigen Jahres stattgehabten Section des am 6. December desselben Jahres verstorbenen Bäckermeisters K. Krebs entnommenen Organen ist bei der chemischen Untersuchung auf Alkaloide nach der Stas-Otto'schen Methode ein flüchtiger, flüssiger Körper von den allgemeinen Eigenschaften der Alkaloide und giftiger Wirkung abgeschieden, der in seinem Verhalten gegen Reagentien eine gewisse Aehnlichkeit mit Coniin und Nicotin zeigt, von denselben jedoch in mancher Hinsicht so verschieden ist, dass er für Coniin oder Nicotin nicht angesprochen werden kann. Da nun nach dem jetzigen Stande der chemischen Wissenschaft dieser Körper weder mit einem bekannten Alkaloide, noch mit einem anderen pflanzlichen Stoffe identificirt werden kann, so müssen wir es für unentschieden halten, ob der fragliche Körper pflanzlichen Ursprunges ist. Zur Motivirung unserer Antwort wiesen wir auf die oben erwähnten Beobachtungen von Schwanert, Rörsch und Fassbender u. A. m. hin. Die medicinischen Sachverständigen glaubten in Hinblick auf die giftigen Eigenschaften des fraglichen Alkaloides die Annahme, dass dasselbe putriden Ursprunges sein könne, ausschliessen zu müssen, und sie erklärten es für ein Pflanzengift! Mit Recht ist diese Antwort der medicinischen Sachverständigen, die auf uns Chemiker geradezu verblüffend wirkte, u. a. von Willgerodt unter Hinweisung darauf, dass doch Jedermann schon damals hätte wissen müssen, wie giftig Leichen an und für sich wirken können, als kaum zu rechtfertigen bezeichnet worden, auch wenn giftige Cadaveralkaloide zu jener Zeit noch nicht bekannt waren.

Während der Verhandlungen in dem Processe Brandes-Krebs fanden die oben erwähnten Chemiker in den faulenden Intestinis von plötzlich und, wie man vermuthete, nach dem Genusse von Schierling crepirten jungen Gänsen ein Alkaloid, welches sie für identisch mit dem in den Leichentheilen des p. Krebs aufgefundenen Alkaloide, also auch für Coniin hielten. Bei einer von mir im Auftrage der Staatsanwaltschaft vorgenommenen Prüfung desselben zeigte es allerdings eine gewisse Aehnlichkeit mit jener Pflanzenbase und demnach auch mit dem Krebs'schen Alkaloide, schmeckte z. B. bitter, gab mit Jod in ätherischer Lösung kleine, dunkelgrüne Nadeln, stellte sich jedoch hinsichtlich seiner Fällbarkeit durch die allgemeinen Alkaloidreagentien an die Seite des Nicotins und unterschied sich von dem Krebs'schen Alkaloide durch seine geringere Löslichkeit in Wasser, sowie die amorphe Beschaffenheit seines salzsauren Salzes. Auch wurde constatirt, dass weder in dem Dorfe, welchem die Gösseln zugehörten, noch auf dem Anger, auf welchen sie getrieben wurden, *Conium maculatum* vorkam!! Heute dürfen wir auch diese in Rede stehende Base als ein Fäulnissproduct ansprechen. — Ein coniinähnliches Fäulnissalkaloid haben Brouardel und Boutmy (Archiv d. Pharm., Bd. 219, S. 462) in dem Leichname einer Frau gefunden, welche mit zehn anderen Personen nach dem Genusse einer gefüllten Gans unter choleriformen Erscheinungen gestorben war, und dieselbe Base wiesen sie in den Resten der Gans nach! Sie roch mäuseharnähnlich, war flüchtig, verhielt sich gegen Goldchlorid, Jodjodkalium u. a. m. wie Coniin, färbte sich jedoch unter der Einwirkung von Salzsäuredämpfen nicht roth und lieferte bei der Oxydation keine Buttersäure; auch erzeugte sie, obgleich sie toxisch wirkte, beim Frosche nicht die Vergiftungssymptome des Schierlingalkaloids.

Alkaloide, unter denen Trimethylamin prävalirte, nach dessen Verjagung sich ein exquisiter Mäuseharngeruch geltend machte. Später nahm Selmi „unverkennbaren" Coniingeruch bei Bearbeitung eines Chloroformauszuges aus den Eingeweiden eines nach 6 Monaten, sowie eines nach 10 Monaten exhumirten Cadavers wahr. Zwei bis drei Tropfen der wässerigen Lösung des alkalischen Rückstandes der Chloroformausschüttelung, in dünner Schicht auf einer Glasplatte verdunstend, verbreiteten einen so ekelhaften Geruch, dass Selmi genöthigt war, sich in einer gewissen Entfernung zu halten, und bei Prüfung des Alkaloids mit allgemeinen Reagentien theilte sich der Riechstoff den Händen mit und haftete an diesen länger als eine halbe Stunde!! Die fragliche flüchtige Base scheint sich auch bei spontaner Zersetzung aus anderen Ptomaïnen bilden zu können [1]).

Berücksichtigt man nun die in Obigem erörterten Thatsachen, so muss man leider mit Husemann gestehen, „dass es für den Gerichtschemiker zur Zeit überaus schwer, wenn nicht unmöglich ist, sich in einem bestimmten Falle mit Sicherheit darüber zu äussern, ob ein nach dem Stas'schen Verfahren oder einer modificirten Methode der Abscheidung von Alkaloiden aus Leichentheilen resultirendes flüchtiges Alkaloid mit den Eigenschaften des Coniins durch Fäulniss entstanden oder von aussen als

[1]) Die wässerige, keinen auffallenden Geruch zeigende Lösung eines von Selmi aus frischen Leichentheilen nach dem Verfahren von Stas-Otto aus alkalischer Flüssigkeit durch Aether isolirten Ptomaïns verbreitete, nach längerem Aufbewahren in einer zugeschmolzenen Glasröhre, beim Oeffnen derselben, nicht nur deutlich Coniingeruch, sondern bläute auch beim Verdunsten geröthetes Lackmuspapier, und als die alkoholische Lösung der Sulfate der nach demselben Verfahren aus gefaultem Hühnereiweiss gewonnenen Ptomaïne sich selbst überlassen blieb, kam es zur Bildung zweier Schichten, von denen die eine dichtere, vollständig flüssige und goldgelbe mit Baryt Anfangs Ammoniakgeruch, dann aber deutlichen Coniingeruch entwickelte. In der Bildung von Buttersäure und Essigsäure bei der Oxydation dieser Base mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erblickt Selmi die Bestätigung seiner Ansicht, dass ihm hier wirklich Coniin oder Methylconiin vorlag, welches unter dem Einflusse oxydirender Vorgänge aus gewissen fixen Cadaveralkaloiden sich bilden, aber auch durch den Einfluss verschiedener Amidbasen auf flüchtige Fettsäuren entstehen könne. Hiernach hält Selmi die spontane Entstehung von Coniin oder nahe verwandter Basen in putriden Stoffen, also die Existenz eines wirklichen Leichenconiin für möglich!! Das Alkaloid, welches Sonnenschein in einem ostpreussischen Criminalprocesse wegen Giftmordes durch die Knollen des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*), gegenüber einem entgegenstehenden Gutachten des erstinstanzlichen Experten, des Apothekers Helm in Danzig, und der auf die Seite des letzteren sich stellenden wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen in Preussen, für Coniin halten zu müssen glaubte, ist zweifellos auch ein solches Ptomaconiin gewesen, eine Ansicht, deren Richtigkeit Husemann in einer seiner oben erwähnten Abhandlungen (Archiv. d. Pharm., Bd. 20, S. 270) in überzeugendster Weise dargethan hat, nachdem ich bereits in der vorletzten Auflage dieses Werkes wenigstens die Vermuthung aussprechen zu dürfen glaubte, dass das fragliche Alkaloid eine Fäulnissbase sei. Das von Sonnenschein fünf bis sechs Wochen nach der Exhumation der Leiche, welche fast ein Vierteljahr nach dem Begräbnisse stattfand, isolirte flüssige Alkaloid roch ekelhaft, an Mäuseharn und Schierling erinnernd, zeigte einen scharfen und tabakartigen Geschmack, entwickelte bei der Behandlung mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure den Geruch nach Buttersäure, und es verhielt sich auch im Uebrigen gegen Reagentien fast ganz wie Coniin. Dagegen waren in dem in Rede stehenden Falle Symptome einer Coniinvergiftung nicht zu constatiren gewesen, vielmehr nur die der Cicutavergiftung.

solches eingeführt ist". Die Art der Krankheit und des Todes, sowie der Sectionsbefund, und, wenn möglich, die ohne Verzug nach der Entnahme der Organtheile bei der Section ausgeführte chemische Untersuchung (wo also eine protrahirte Fäulniss noch nicht bestehen kann), im Verein mit einer physiologischen Prüfung des nicht in zu kleiner Menge eingeführten und abgeschiedenen Coniins — dieses zusammengenommen wird jedoch ein entscheidendes Gutachten ermöglichen.

Zu den giftigen Leichenconiinen gehört auch das Cadaverin, und es darf wohl das eine oder das andere der beschriebenen Ptomaïne mit dieser Base identificirt werden (s. u.).

Leichennicotin. Ein dem Nicotin sehr ähnliches Cadaveralkaloid hat Wolkenhaar[1]) bei Verarbeitung von stark in Fäulniss übergegangenen Intestinis einer sechs Wochen zuvor verstorbenen Frau nach dem Stas-Otto'schen Verfahren aus alkalischer Lösung mittelst Aether extrahirt. Die Base war flüssig, Anfangs gelb, wurde an der Luft bald braungelb und verdunstete dann, ohne zu verharzen, vollständig. Sie reagirte stark alkalisch, und ihr Geruch erinnerte an den des Nicotins, war jedoch stärker als der des letzteren, auch nicht ätherartig, sondern betäubend und dem frischer Mohnköpfe ähnlich. In Wasser löste sie sich in jedem Verhältnisse; die Lösung, welche beim Erwärmen nicht getrübt wurde, schmeckte nicht bitter, sondern schwach brennend scharf. Bei Uebersättigung mit Oxalsäure büsste die Base ihren eigenthümlichen Geruch nicht ein. Ihr Hydrochlorat war gelb, firnissartig, roch stark und wurde an der Luft allmählich feucht, zeigte jedoch dann, abweichend von dem salzsauren Nicotin, unter dem Mikroskope keine Krystallbildung. Ebenso unterschied sich das Alkaloid durch sein Verhalten gegen Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid, Jodlösung, Quecksilberchlorid und Platinchlorid vom Nicotin, wie es denn auch die Roussin'schen Krystalle nicht gab und keine toxischen Eigenschaften besass[2]).

Leichenarsine. Nicht selten sind Ptomaïne, welche muthmasslich in die Kategorie der den Stickstoffbasen entsprechenden Arsine gehören, in Cadavern von Personen gefunden worden, welche an Arsenvergiftung zu Grunde gingen. Nachdem Selmi schon 1878 aus zwei wohl conservirten Arsenleichen, von welchen die eine vierzehn Tage, die andere vier Wochen nach der Bestattung zur Untersuchung gelangte, in Aether lösliche, krystallinische und stark giftige Ptomaïne dargestellt hatte, in denen ein Arsengehalt mit voller Sicherheit nicht nachgewiesen werden konnte, gelang es jenem Forscher später, aus einem mit einer wässerigen Lösung von arseniger Säure, in einem geschlossenen Gefässe, eingepökelten Schweinemagen, durch Destillation der flüssigen, keine Spur von Fäulnissgeruch zeigenden Brühe im Wasserstoffstrome, ein klares alkalisches Destillat zu erhalten, auf welchem einzelne weisse und fettige Flocken schwammen, welche aus einer ausserordentlich stark giftig (nach Art des Strychnins) wirkenden arsenhaltigen Base bestanden. Das weisse, an der Luft nicht zerfliessende, kreuzförmige Krystalle bildende salzsaure Salz derselben ent-

---

[1]) Beitrag zur Kenntniss des Septicins. Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker, I, 33 und 37.

[2]) Auch mit Lobelin, Mercurialin, Sparteïn, Trimethylamin und anderen flüssigen und flüchtigen Alkaloiden (s. u.) konnte das fragliche Alkaloid nicht identificirt werden.

wickelte mit einem Tropfen Natronlauge einen bis zu einem gewissen Grade sich dem des Trimethylamins nähernden Geruch. Das Alkaloid gab mit Gerbsäure keinen Niederschlag, mit Jodjodwasserstoffsäure ein Präcipitat schöner, grüner Krystalle vom Ansehen des Jods; Pikrinsäure fällte gelb, Goldsulfat, Kaliumwismuthjodid und Phosphorwolframsäure erzeugten erst nach einiger Zeit geringe Niederschläge; Platinchlorid fällte sofort körnig, canariengelb, und Goldchlorid gab nur in sehr concentrirter Lösung ein unbedeutendes Präcipitat. — Aus dem Rückstande der Destillationsflüssigkeit und aus den festen Materien konnte Selmi noch zwei andere Alkaloide darstellen, von welchen das eine, welches in grösserer Menge resultirte, wiederum arsenhaltig und giftig war. Arsenhaltige organische Basen finden sich nach Selmi bei chronischer Arsenvergiftung im Harne, und namentlich kommt hier zu gewissen Zeiten ein flüchtiges Arsin von starker Giftigkeit vor, welches tetanisirend wirkt, an dessen Stelle später minder giftige flüchtige und arsenfreie Basen treten. Jenes flüchtige Arsin soll identisch sein mit dem oben erwähnten Körper, welchen Selmi aus dem in einer Lösung von arseniger Säure gelegenen Schweinemagen erhielt [1]).

Zwischen den flüssigen und flüchtigen, den coniin- oder nicotinähnlichen und den fixen Ptomaïnen steht ein von Leo Liebermann aus faulenden Theilen einer Arsenleiche, nach der Methode von Stas-Otto, aus alkalischer Lösung durch Aether ausgezogenes Alkaloid [2]). Es bildete während der Verdunstung seiner ätherischen Lösung ölige Tropfen, nach völliger Verjagung seines Lösungsmittels aber eine harzige, bräunliche, weder mit Wasserdämpfen, noch bei 200⁰ flüchtige Masse. Der Geruch war eigenthümlich, der Geschmack etwas säuerlich, schwach brennend. In der Lösung des salzsauren Salzes der Base erzeugte Phosphormolybdänsäure gelbe, Kaliumquecksilberjodid und auch Tannin weisse, Jodjodkalium braune Färbung; Gold- und Platinchlorid gaben keinen Niederschlag, Sublimat nur eine weisse Trübung. Die mit dem fraglichen Körper angestellten Vergiftungsversuche blieben erfolglos.

Leichenstrychnine. Von Ciotta wurde bei Gelegenheit des schon oben erwähnten Veroneser Processes ein aus einer exhumirten, aber keineswegs in einem besonders fortgeschrittenen Zustande von Fäulniss befindlichen Leiche dargestelltes Ptomaïn, welches mit Jodjodwasserstoffsäure Krystalle lieferte und durch Jodwasserstoffsäure dauernd roth gefärbt wurde, namentlich auf Grund seines dem Strychnin ähnlichen Verhaltens gegen Kaliumbichromat und Schwefelsäure, sowie andere Oxydationsmittel und in Anbetracht seiner stark giftigen, aber nicht tetanisirenden Eigenschaften

---

[1]) Weiteres über diese interessanten Verbindungen findet sich in einer der schon mehrfach erwähnten Abhandlungen von Husemann (Archiv d. Pharm. [3] XIX, p. 415). Ich kann es nicht unterlassen, an dieser Stelle wenigstens auf die Möglichkeit der Identität des oben erwähnten, aus der Leiche des an chronischer Arsenvergiftung gestorbenen Krebs dargestellten Alkaloides mit dem einen oder dem anderen dieser Arsine hinzuweisen. Leider ist es mir, da die *Corpora delicti* nach Beendigung des berührten Processes von Seiten des Gerichtes vernichtet worden sind, nicht mehr möglich, durch Versuche zu entscheiden, ob diese Vermuthung richtig ist. Auch Brouardel und Boutmy behaupten auf Grund von Beobachtungen, dass sich in Arsenleichen, trotz der antiseptischen Eigenschaften der arsenigen Säure, giftige organische Basen bilden könnten.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 151. Die Base soll auch aus saurer Lösung in Aether übergegangen sein.

als wahrscheinlich mit jenem Alkaloid identisch angesprochen. Selmi, wenn er auch nicht, gestützt auf eigene Nachprüfungen der verdächtigen Leichentheile, die Abwesenheit der angeblich gefundenen Base leugnen und positiv darthun konnte, dass man ein Cadaveralkaloid mit einer Pflanzenbase verwechselt habe, sprach jedoch seine Ueberzeugung dahin aus, dass der Beweis für die Gegenwart des Strychnins nicht vollkommen sicher erbracht sei und betonte die Möglichkeit einer solchen Verwechselung [1]). Diejenigen Portionen der fraglichen, theils mit Alkohol, theils mit Benzol extrahirten, nicht einmal krystallinischen Base, welche die deutlichsten Farbenproben lieferten, bedingten nämlich nur eine „Präsumption des Bitteren" auf der Zunge, während eine Lösung von 1 Thl. Strychnin in 40000 Thln. Wasser noch starke Bitterkeit zeigt. Endlich wies Selmi darauf hin, dass auch das physiologische Verhalten der Ciotta'schen Base nicht für Strychnin spräche und zeigte, dass viele Ptomaïne sich gegen Jodjodwasserstoffsäure und ebenso gegen Jodwasserstoffsäure dem Strychnin völlig gleich verhalten. Ptomaïne von dem Strychnin ähnlichen Reactionen, welche auch die tetanisirenden Wirkungen desselben hervorriefen, sind wiederholt, namentlich in gewissen Extracten des gefaulten Mais, gefunden worden. Ein derartiges, von Selmi aus solchem Mais dargestelltes Ptomaïn ging jedoch, abweichend vom Strychnin, in Aether nicht über [2]).

Ueber ein Ptomaïn mit strychninähnlichen Reactionen, aber ohne tetanisirende Wirkung, dem Amthor zweimal in beiläufig acht Tage alten Leichen begegnete, hat dieser Autor ausführliche Mittheilungen gemacht [3]).

Leichendelphinin. Ein dem Delphinin in mehrfacher Hinsicht ähnliches Fäulnissproduct wurde gelegentlich des oben berührten Processes Gibbone beobachtet. Es ging aus alkalischer Lösung in Aether über, gab beim Erwärmen mit Phosphorsäure eine rothe und bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure eine rothbraune Färbung, unterschied sich jedoch im Geschmacke und der physiologischen Wirkung vom Delphinin [4]), wie auch bei Behandlung mit Schwefelsäure und Bromwasser, ebenso mit Fröhde's Reagens, die für Delphinin charakteristischen Färbungen ausblieben. Während ferner eine ätherische Lösung des letzteren mit einer frisch bereiteten ätherischen Lösung von Platinchlorid einen weissen, flockigen, im gleichen Volumen absoluten Alkohols unlöslichen und auch mit Goldnatriumthiosulfat einen Niederschlag liefert, gab das delphininähnliche Ptomaïn diese Reactionen nicht [5]).

---

[1]) Aspidospermin, welches sich gegen Kaliumbichromat und Schwefelsäure dem Strychnin ähnlich verhält, konnte nicht vorgelegen haben, da damals die Quebrachorinde, worin das Alkaloid vorkommt, im Handel noch nicht existirte.

[2]) Pellagroceïn hat Lombroso das Gemenge der giftigen, unter dem Einfluss der Fäulniss aus Wälschkorn entstehenden Basen genannt, wovon jedoch, wie oben schon erwähnt wurde, nicht alle tetanisirend wirkten, einige vielmehr Narkose und Lähmung hervorriefen, denen sich bisweilen ein an die Nicotinvergiftung erinnernder Beugemuskelkrampf hinzugesellte.

[3]) Vergl. Bericht über die 6. Versammlung bayer. Vertreter der angewandten Chemie zu München 1887, S. 59 (J. Springer, Berlin).

[4]) Es bewirkte systolischen, nicht diastolischen Herzstillstand.

[5]) Eine sehr schöne und angeblich auch ganz charakteristische Reaction auf Delphinin (im weiteren Sinne) hat Tattersall angegeben. Sie möge nachträglich an dieser Stelle erwähnt werden. Verreibt man das Alkaloid mit der gleichen bis

Leichenveratrin. Eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit Veratrin bot ein von Brouardel und Boutmy aus einer 18 Monate im Wasser gelegenen und ganz in Fett übergegangenen Leiche dargestelltes Ptomaïn dar. Es ging aus alkalischer Flüssigkeit in Aether über, färbte sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure violett, wurde durch eine Mischung von Schwefelsäure und Baryumsuperoxyd in der Kälte ziegelroth, beim Erwärmen violett und nahm durch kochende Salzsäure kirschrothe Färbung an. Vom Veratrin unterschied es sich jedoch dadurch, dass es Ferridcyankalium sofort reducirte und bei subcutaner Injection am Frosche auch nicht die für Veratrin charakteristischen krampfhaften Muskelcontractionen hervorrief [1]).

Leichenatropine. Ein namentlich nach seinen physiologischen Eigenschaften zu der Gruppe der mydriatisch wirkenden Alkaloide, des Atropins u. s. w., gehörendes Ptomaïn wurde von Sonnenschein und Zuelzer in der Macerationsflüssigkeit von Muskelfleisch mittelst der Stas-Otto'schen Methode aufgefunden [2]). Es ging aus alkalischer Lösung in Aether über und bildete mikroskopische Krystalle, deren wässerige Lösung in sehr geringer Menge nicht nur von der Conjunctiva aus mydriatisch wirkte, sondern auch bei Infusion die Herzschlagzahl steigerte, sowie Stillstand des Darmes bewirkte. Auch gegenüber verschiedenen Alkaloidreagentien, z. B. Platinchlorid, verhielt es sich genau wie Atropin, gab aber, mit Schwefelsäure und Oxydantien erhitzt, keinen Blumengeruch. In faulenden Leichnamen ist dieser Körper bislang noch nicht gefunden worden. Dagegen ist Selmi gelegentlich seiner Studien über Ptomaïne auf Stoffe gestossen, welche aus alkalischer Lösung in Aether übergehen und chemisch noch näher dem Atropin verwandt zu sein scheinen, als das Sonnenschein-Zuelzer'sche Product aus fauligem Muskelfleisch. Diese „Ptomatropine" entwickelten nämlich bei der Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure sogar dieselben feinen Blumendüfte, wie das pflanzliche Atropin! Von diesem waren die Fäulnissstoffe jedoch namentlich dadurch unterschieden, dass sie den Blumengeruch bei zwei- bis dreitägigem Stehen auch spontan entwickelten, was eine Atropinlösung niemals thut, und dass sie den Geruch bei Behandlung mit Salpetersäure oder Schwefelsäure sowohl beim Erwärmen, als beim Hinstellen in der Kälte von einem zum anderen Tage gaben, während Atropin mit den genannten Säuren in der Kälte keinen Blüthenduft erzeugt. Leichenatropine scheinen eine Hauptrolle bei der sogenannten Wurstvergiftung zu spielen.

---

zweifachen Menge Aepfelsäure und sodann mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in einem Porcellanschälchen, so resultirt eine braunrothe, nach kurzer Zeit beim Stehen an der Luft orangeroth werdende Lösung, welche sich zunächst rosafarben, hierauf langsam klatschrosenroth, sodann vom Rande aus hellviolett färbt. Diese Färbung endlich geht nach und nach in ein schmutziges Violett und demnächst in Grau (nach Tattersall in ein unreines Kobaltblau) über.

[1]) Béchamp (Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1584) erhielt aus den Producten der Pancreasverdauung von Fibrin, nach dem Stas-Otto'schen Verfahren, ein Alkaloid, welches mit Schwefelsäure, ähnlich dem Veratrin, eine prächtige carminrothe Färbung gab, und durch Verdauung jener Substanz mittelst Magensaft stellte er nach demselben Verfahren ein Product dar, welches sich gegen Schwefelsäure ähnlich dem Curarin verhielt.

[2]) Berliner klinische Wochenschr. VI, 122.

Leichendigitaline. Ein in mancher Hinsicht sich dem pflanzlichen Atropin gleich verhaltendes, krystallinisches und giftiges Ptomaïn unterschied sich von jenem dadurch, dass es bei localer Application auf das Auge eines Warmblüters die Pupille nicht erweiterte, sowie dadurch, dass es aus saurer Lösung in Aether überging, während Atropin unter solchen Umständen nur spurenweise von Aether aufgenommen wird. Ptomaïne dieser Art, d. h. solche, die aus saurer Lösung in Aether eingehen und deshalb bei Alkaloiduntersuchungen nach der Stas-Otto'schen Methode namentlich mit Digitalin verwechselt werden könnten (s. u.), sind wiederholt beobachtet worden [1]). Nach Selmi kommt aber keiner dieser Fäulnissbasen die Reaction zu, welche Digitalin mit Schwefelsäure und Brom giebt. In die Kategorie dieser Ptomaïne gehört u. a. das von Rörsch und Fassbender (s. o.) aus Leber, Milz und Nieren bei einer forensischen Untersuchung erhaltene Alkaloid, dessen wässerige Lösung, in Analogie mit Digitalinlösung, mit Phosphormolybdänsäure einen sich beim Erwärmen mit grüner Farbe lösenden Niederschlag gab, aber durch den Mangel jeden bitteren Geschmackes vom Digitalin unterschieden war. Auch ein von Trottarelli aus dem Gehirn eines Mannes, dessen Eingeweide kein Gift enthielten, isolirtes Ptomaïn gehört in die in Rede stehende Kategorie. Das Sulfat dieses Alkaloides gab beim Verdunsten einen aromatisch riechenden und adstringirend schmeckenden Rückstand, färbte sich mit Schwefelsäure purpurfarben, mit Salzsäure und Schwefelsäure dunkelroth. Auf Frösche wirkte das Ptomaïn nicht toxisch.

Hinsichtlich der äusseren Eigenschaften und auch der Löslichkeitsverhältnisse stellte sich dem auch schon aus saurer Lösung theilweise in Aether eingehenden pflanzlichen Alkaloide ein wahrscheinlich peptonähnliches Fäulnissproduct an die Seite, das von Baumert und Liebermann aus einer 22 Monate alten Leiche isolirt wurde. Von dem eigentlichen Colchicin unterschied sich dieses Leichencolchicin durch das Ausbleiben der Eisenchloridreaction und seine Fällbarkeit durch Pikrinsäure [2]).

Leichenmorphine. Die Zahl der in Aether nicht, wohl aber in Amylalkohol löslichen Ptomaïne, welche deshalb, bei Befolgung des Stas-Otto'schen Verfahrens zur Ausmittelung der Alkaloide, namentlich mit Morphin verwechselt werden können, ist eine sehr grosse. Von diesen Fäulnissbasen sind manche ungiftig, andere in so hohem Grade giftig, dass ihre Einspritzung in die Venen eines Kaninchens den Tod in zwei Minuten unter tetanischen Krämpfen, Pupillenerweiterung und Herzparalyse herbeiführen kann.

In dem die angebliche Vergiftung der Wittwe Sonzogna betreffenden, schon oben erwähnten Falle wurde von den erstinstanzlichen Experten ein Fäulnissalkaloid mit Morphin verwechselt. Es ging, wie dieses, in Aether weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung ein, wurde aber der letzteren durch Amylalkohol entzogen, wie es auch aus Jodsäurelösung Jod frei machte; in seinem übrigen Verhalten gegen Agentien, sowie in seiner physiologischen Wirkung zeigte es jedoch, wie Selmi wiederum constatirte, keinerlei Aehnlichkeit mit dem genannten Opiumalkaloide. Bei Fröschen brachte es, was Morphin niemals thut, systolischen Herzstillstand hervor, gab auch weder die dem Morphin zukommende Reaction mit Eisenchlorid,

---

[1]) Von Selmi aber nur in nicht länger als einen Monat begrabenen Leichen.
[2]) Archiv d. Pharm. Bd. 225 (1887), S. 591.

noch die Pellagri'sche Reaction; mit irgend einer anderen bekannten Pflanzenbase liess es sich ebensowenig identificiren. Aehnliches gilt von einem aus alkalischer Lösung in Aether übergehenden Ptomaïn, welches beim Lösen in concentrirter, mit einer geringen Menge Schwefelsäure versetzten Salzsäure und Eindampfen bei 100 bis 120°, entsprechend dem Codeïn (S. 81), einen rothgefärbten Rückstand lieferte, aber in seinen sonstigen Reactionen vom letzteren Alkaloid durchaus abwich.

Endlich giebt es giftige Ptomaïne, die in Aether und Amylalkohol (auch Chloroform) nicht löslich sind und deshalb bei der Untersuchung von Cadavertheilen nach Stas-Otto in der alkalischen, mit den genannten Mitteln erschöpften Flüssigkeit, eventuell neben Curarin und einem Reste von Narceïn (s. u.), zurückbleiben. In einem dergestalt extrahirten Cadaverextracte, welches Jodsäure reducirte, fand Selmi ein in Wasser leicht lösliches, fast geschmackloses Ptomaïn, das mit Schwefelsäure keine Farbenreaction gab, mit Kali Ammoniakgeruch, ausser einem nicht definirbaren Nebengeruch, entwickelte, ein mikrokrystallinisches Acetat lieferte und mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Jodjodwasserstoffsäure, aber nicht mit einer Reihe anderer allgemeiner Alkaloidreagentien Niederschläge gab.

In die Reihe dieser Ptomaïne gehört auch das Leichencurarin, eine sehr oft auftretende Fäulnissbase, die curareartig wirkt und harnstoffähnliche Krystalle bildet, sowie das Leichenmuscarin, das nach Brieger in Zusammensetzung und Wirkung mit dem giftigen Alkaloide des Fliegenpilzes übereinstimmt, worin es sich neben dem nahe verwandten Neurin (s. u. und S. 104, Anm. 2) findet.

Nach den im Vorstehenden beschriebenen Ptomaïnen, die namentlich den sicheren Nachweis des Coniins, Nicotins, Strychnins, Digitalins, Colchicins, Veratrins und Curarins fraglich machen, mögen noch kurz einige Fäulnissstoffe Erwähnung finden, die zum Unterschiede von den bereits besprochenen Ptomaïnen, grösserentheils einheitliche und mehr oder weniger wohl charakterisirte Verbindungen darstellen.

Cadaverin (Pentamethylendiamin) entsteht bei der Fleischfäulniss, meistens erst dann in grösserer Menge, wenn das zunächst auftretende Cholin (s. u.) wieder verschwunden ist. Es findet sich auch als bacterielles Stoffwechselproduct im lebenden Körper, z. B. bei Cystinurie im Harn, bei Cholera im Darminhalte. Stark alkalische, flüchtige Flüssigkeit, unangenehm coniinartig riechend; die freie, in Wasser leicht lösliche Base, die an der Luft gierig Kohlensäure anzieht und dabei krystallinisch erstarrt, wirkt giftig (ätzt nach Kobert), die Salze sind ungiftig. Das salzsaure Salz, welches schön krystallisirt, an der Luft aber zerfliessen soll, zerfällt beim Erhitzen in Chlorammonium und salzsaures Piperidin. Mit einer Anzahl von allgemeiner Alkaloidreagentien giebt das Cadaverin Fällungen, z. B. mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium, mit Ferridcyankalium und Eisenchlorid Blaufärbung.

Brieger hat es zuerst ausgesprochen, dass das Cadaverin „wohl die Base sein dürfte“, die man wiederholt als Leichenconiin beschrieb [1]).

---

[1]) Der Geruch des Cadaverins erinnert an den der Leichenconiine, und der specifische Choleragernch scheint durch die gleiche Base bedingt zu sein, die sich in Choleraculturen massenhaft bildet (Brieger, Berl. klinische Wochenschrift 1887, Nr. 44). Auch das mehrfach erwähnte Krebs'sche Ptomaïn roch, wenn ich mich recht

Cholin ist ein Product der Fäulniss von Eiweissstoffen wie der chemischen Zersetzung der im Thier- und Pflanzenreiche sehr verbreitet sich findenden fettähnlichen Substanzen, die man als Lecithine bezeichnet, und kann deshalb bei forensischen Untersuchungen in Betracht kommen. Es interessirt auch als Begleiter mancher Alkaloide. Wasserlöslicher Syrup von alkalischer Reaction, der beim Erhitzen den Geruch nach Trimethylamin entwickelt. Aether wie Petroleumäther nehmen das Alkaloid weder aus saurer, noch aus alkalischer Flüssigkeit auf, Amylalkohol und Chloroform entziehen es der letzteren. Von den gebräuchlichsten allgemeinen Alkaloidreagentien giebt nur Phosphorwolframsäure mit der Base eine Fällung.

Unter der Einwirkung von Oxydantien geht das nur schwach giftig wirkende Cholin, das nach Kobert sogar nicht giftig ist, interessanter Weise in das stark giftige Muscarin über.

Gadinin wird eine giftige Base genannt, die sich in faulenden Fischen bildet und demnach bei Fischvergiftungen neben Ptomaïnen eine Rolle spielt.

Käsegift, Tyrotoxicon, Tyrotoxin ist als eine krystallisirbare, mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz beschrieben worden, die sich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löst, stark reducirend und giftig wirkt und mit den gewöhnlichen Alkaloidreagentien keine Fällungen giebt.

Mydaleïn, aus Menschenleichen nach etwa dreiwöchentlicher Fäulniss dargestellte Base, die theils atropin-, theils muscarinartig wirkt und mit den allgemeinen Alkaloidreagentien meist ölige Fällungen geben soll.

Mydatoxin, in Alkohol und Aether unlösliches syrupöses, stark alkalisch reagirendes und nicht stark giftiges Fäulnissproduct.

Neurin ist eine stark alkalisch reagirende, hygroskopische Base, die neben Cholin und Muscarin im Fliegenpilze vorkommt, durch Wasseranstritt aus Cholin entsteht und sich bei 5- bis 6tägiger Fleischfäulniss bildet. Sie wirkt wie Muscarin, nur etwas schwächer, und wird weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung von Aether oder Petroleumäther aufgenommen, wohl aber aus letzterer durch Amylalkohol.

Neuridin ist ein Bestandtheil des Gehirns und zahlreicher in Fäulniss begriffener Stoffe (Fleisch, Wurst, Käse u. a. m.). Sie bildet eine unangenehm riechende gelatinöse, in Wasser sich leicht lösende, in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol unlösliche, aber aus Gemischen durch die drei letztgenannten Flüssigkeiten ausschüttelbare Masse, die als ungiftig bezeichnet wird.

Putrescin (Tetramethylendiamin). Diese Fäulnissbase soll gleichfalls flüssig und flüchtig, von spermaartigem Geruch, wiederum nicht giftig sein und aus der Luft Kohlensäure aufnehmen. Sie findet sich auch als Stoffwechselproduct im Harne bei Cystinurie.

Saprin wird als ein mit dem Cadaverin isomeres, flüchtiges und ungiftiges Product der Leichenfäulniss beschrieben.

Die Ausmittelung der Alkaloide etc. nach Stas-Otto. In keinem Falle kommt es mehr nicht allein auf das Wissen, sondern

---

entsinne, ähnlich dem Cadaverin. Das von Merck bezogene Cadaverin (Pentamethylendiamin) liess sich nicht aus saurer. wohl aber aus alkalischer Lösung durch Aether und Petroleumäther aufnehmen, glich also auch in dieser Beziehung einigen unter den „Leichenconiinen“.

auch auf das Können an, als bei der Frage, ob bei einer gerichtlichen Untersuchung das eine oder das andere Alkaloid vorhanden ist. Jeder Anfänger wird die Reactionen mit Leichtigkeit erhalten, wenn er das reine Alkaloid in beliebiger Menge aus dem Präparatenglase nehmen kann. Man muss sich aber üben, Speisen, Contenta u. s. w., in welche absichtlich sehr kleine Mengen der Gifte gebracht sind, auf unten folgende Weise zu untersuchen und das Gift in dem Zustande, wie es dabei abgeschieden wird, zu erkennen.

Die Prüfung mit den Reagentien, welche eine charakteristische Färbung hervorrufen, wird am zweckmässigsten in kleinen Porzellanschälchen ausgeführt, auf deren blendend weisser Fläche die Färbung am deutlichsten und schönsten sich zeigt [1]). Benutzt man kleine Uhrgläser, so werden diese auf weisses Papier gestellt.

Die Prüfung mit den Reagentien, welche ungefärbte oder nicht eben auffallend gefärbte Niederschläge hervorbringen, nimmt man in Uhrgläsern vor, welche auf eine dunkle Unterlage, z. B. ein Stück schwarzes Glanzpapier, gestellt sind, oder man setzt Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf eine Glasplatte, welche auf schwarzem Papier liegt.

Das Einbringen der Lösungen der Reagentien geschieht mittelst eines Glasstabes von hinreichender Dünne (etwa der eines Zündhölzchens) und angemessener Länge. Oft ist es zweckmässig, die Tropfen der Flüssigkeit und des Reagens, neben einander zu stellen und allmählich zusammenfliessen zu lassen. Nie vergesse man, dass die Menge des Reagens der Menge der dadurch zu erkennenden Substanz angemessen sein muss. Dasselbe gilt auch für Lösungsmittel. Hat man z. B. eine Spur Alkaloid in einen Tropfen Wasser auf ein Uhrglas oder eine Glasplatte gebracht, so reicht auch die leiseste Spur verdünnter Salzsäure, oder, richtiger, salzsäurehaltigen Wassers aus, um eine Lösung zu bewirken. Ueberschuss an Säure kann durch Eintrocknen entfernt werden. Von einem grösseren so erhaltenen Tropfen kann man dann, mittelst eines Glasstabes, den man eintaucht, mehrere kleinere Tropfen auf die Glasplatte bringen, zur Prüfung mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbstofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung, Goldchloridlösung u. s. w., die man natürlich ebenfalls mittelst eines dünnen Glasstabes dem Tropfen zugiebt. Beim Einbringen der Alkaloide in concentrirte Schwefelsäure ballen sie sich zu Klümpchen zusammen; man muss diese mit einem zarten Glasstabe zerrühren und letzteren dabei senkrecht halten; die Klümpchen setzen sich sonst an die Seite desselben an und sind dann schwierig abzustreichen. Uebergiesst man in einem Schälchen einen Verdampfungsrückstand mit concentrirter Schwefelsäure, so muss man oft recht lange rühren, ehe eine gleichförmige Lösung entsteht. Dass die Schwefelsäure völlig farblos sein muss, versteht sich von selbst, mag aber dennoch hervor gehoben werden.

[1]) Die Schälchen Nr. 11 der Meissener Fabrik sind sehr geeignet.

Das Verfahren, welches jetzt zur Aufsuchung von Alkaloiden, im Allgemeinen, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen angewandt zu werden pflegt, ist wesentlich das Verfahren, welches ursprünglich von Stas nur zur Aufsüchung der flüchtigen Alkaloide empfohlen wurde, und es ist begreiflich im Laufe der Zeit modificirt worden. Es gründet sich darauf, dass die Alkaloide saure Salze bilden, die von Weingeist und Wasser gelöst werden, — dass die neutralen und sauren Salze der Alkaloide in Aether unlöslich sind, dass also kein Alkaloidsalz in Aether übergeht, wenn man eine neutrale oder saure Lösung desselben mit Aether schüttelt (Ausnahme siehe unten) —, dass aber, wenn man diese Lösung mit Natronlauge oder mit kohlensaurem oder saurem kohlensaurem Natrium alkalisch macht, um das Alkaloid in Freiheit zu setzen, und nun mit Aether schüttelt, die Alkaloide von dem Aether aufgenommen werden, mit Ausnahme des Morphins, das nur unter gewissen Umständen in den Aether eingeht, unter anderen Umständen nicht, oder doch nur in Spuren, sowie des Apomorphins, welches nur der mit kohlensaurem oder saurem kohlensaurem Natrium versetzten Flüssigkeit durch Aether entzogen wird [1]), des Narceïns und Curarins, welche unter allen Umständen nicht in den Aether eingehen.

Wird nämlich die Lösung eines Morphinsalzes mit kohlensaurem oder saurem kohlensaurem Natrinm alkalisch gemacht und sogleich mit Aether geschüttelt, so giebt sie Morphin an Aether ab; vergeht aber vor dem Schütteln mit Aether soviel Zeit, dass das vom Natriumcarbonat frei gemachte Morphin krystallinisch wird, so nimmt der Aether so gut wie nichts von dem Alkaloid auf. Krystallinisches Morphin ist also in Aether so gut wie unlöslich; dies ergiebt sich auch daraus, dass sich beim Stehen der auf erst erwähnte Weise erhaltenen Aetherlösung des Morphins das Alkaloid in kleinen Krystallen ausscheidet. Auch aus einer mit Natronlauge im Ueberschusse vermischten Lösung eines Morphinsalzes — ein Ueberschuss von Natronlauge löst bekanntlich das Anfangs gefällte Morphin — nimmt Aether nur Spuren des Alkaloids auf (S. 74) [2]), und ebenso entzieht Aether einer gleich behandelten Lösung eines Apomorphinsalzes nicht mehr als Spuren des Alkaloids (S. 79).

Wie sich Morphin, Apomorphin, Narceïn, Curarin von den anderen Alkaloiden dadurch unterscheiden, dass sie aus alkalischen Flüssigkeiten (Lösungen in Natronlauge) nicht bemerkenswerth, resp. gar nicht, in Aether eingehen, so unterscheiden sich das Colchicin und Papaverin von den anderen Alkaloiden dadurch, dass sie aus sauren Lösungen vom Aether mehr oder weniger aufgenommen werden (S. 69). Aus Atropinsalz-Lösungen gehen kleine Mengen des Alkaloidsalzes in

---

[1]) Apomorphin löst sich in einer überschüssigen Lösung von kohlensaurem Natrium, nicht aber in einer solchen von saurem kohlensaurem Natrium auf.

[2]) Dies, von dem Verhalten der anderen Alkaloide abweichende Verhalten des Morphins war von Stas übersehen, wurde aber im Laboratorium von J. Otto durch v. Pöllnitz erkannt.

Aether über; ebenso werden nicht sehr sauren Veratrinsalz-Lösungen kleine Mengen des Veratrinsalzes durch Aether entzogen.

Was im Vorstehenden für Aether gesagt ist, gilt im Allgemeinen auch für Amylalkohol. Nur nimmt derselbe, heiss, unter allen Umständen auch das Morphin und Apomorphin, sowie einen Theil des Narceïns auf (S. 79 u. 83 [1]). In Bezug auf das Curarin hat sich, wie oben (S. 71) hervorgehoben wurde, herausgestellt, dass dasselbe aus seiner alkalischen wässerigen Lösung von Amylalkohol nicht aufgenommen wird.

Das Pikrotoxin und Cantharidin anlangend, so hat sich ergeben, dass dieselben aus sauren wässerigen Lösungen, beim Schütteln derselben mit Aether oder Amylalkohol, in diese übergehen und so von denjenigen Alkaloiden, welche unter diesen Umständen von Aether oder Amylalkohol nicht aufgenommen worden, zu trennen sind. Das Digitalin wird ebenfalls aus saurer Lösung von Aether und Amylalkohol aufgenommen, geht aber auch aus alkalischer Lösung in Aether über, was bei dem Pikrotoxin und Cantharidin nicht der Fall ist.

Hiernach ergeben sich bei dem Verfahren die folgenden (nicht scharf getrennten Gruppen) von Alkaloiden u. s. w.:

1. Gruppe: aus saurer Lösung in Aether,
2. Gruppe: aus alkalischer Lösung in Aether,
3. Gruppe: aus ammoniakalischer Lösung in Aether,
4. Gruppe: aus ammoniakalischer Lösung in Amylalkohol übergehend; schliesslich
5. Gruppe: unter den angegebenen Verhältnissen in der wässerigen Lösung verbleibend. Ueberall können mit und statt der pflanzlichen Gifte Ptomaïne abgeschieden werden.

In dem Folgenden das Specielle des Verfahrens.

Ist das Alkaloid in Speisen, Contentis und dergleichen aufzusuchen, so vermischt man dieselben mit dem doppelten Gewichte möglichst starken, fuselfreien Weingeistes [2], setzt Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaction hinzu (aber nicht mehr!) und digerirt in einem Kolben oder einer Kochflasche bei gelinder Wärme. Man verschliesst das Gefäss durch einen Kork, in welchem eine mehrere Fuss lange Glasröhre befestigt ist, oder verbindet es, in bekannter Weise, mit einem schräg und nach oben gerichteten Liebig'schen Kühlapparat, damit die entweichenden Alkoholdämpfe verdichtet werden und zurückfliessen [3];

---

[1]) Kalter Amylalkohol wirkt auf krystallinisches Morphin und auf Narceïn nur wenig lösend. Ein sehr gutes Lösungsmittel für Morphin, im Augenblicke wo es aus einem Salze freigemacht wird, ist Essigäther, das Alkaloid krystallisirt aber sehr bald aus der Lösung heraus. Ein sehr gutes Lösungsmittel für Narceïn ist Chloroform, doch entzieht auch dieses das Alkaloid seiner alkalischen Lösung nicht vollständig.

[2]) Da der gewöhnliche, durch Destillation über Kalk gereinigte Aethylalkohol des Handels fast stets kleine Mengen von alkaloidischen Substanzen enthält, so hat man ihn vorher 1 bis 2 Mal unter Zusatz von etwas Weinsäure, welche die Basen zurückhält, zu rectificiren.

[3]) Der auf S. 16 abgebildete Kühlapparat ist hierzu sehr geeignet.

vermuthet man Physostigmin, so wird die Behandlung mit Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln vorgenommen, da bekanntlich dieses Alkaloid durch Säuren bei höherer Temperatur und im Lichte leicht Zersetzung (unter Rothfärbung seiner Lösung) erleidet (S. 85). Für Apomorphin gelten, da auch dieses Alkaloid Neigung hat, namentlich unter Mitwirkung des Lichtes, sich in der alkoholischen Lösung zu zersetzen, ähnliche Vorsichtsmaassregeln (S. 78).

Waren die Substanzen vorher auf Blausäure oder Phosphor untersucht und dazu verdünnt worden, so ist es erforderlich oder doch zweckmässig, die flüssige Masse vorher im Wasserbade einzudicken, nachdem man sie vorher mit kohlensaurem Natrium fast neutralisirt hat, nämlich so weit, dass noch eben bemerkbare saure Reaction vorhanden ist [1]).

Liegen Organe, z. B. die Leber, zur Untersuchung vor, so werden diese zerschnitten und mit Weingeist, eventuell unter Zusatz von Säure, wiederholt ausgezogen.

Nach dem Erkalten wird der Auszug filtrirt, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgewaschen und das Filtrat in gelinder Wärme (Wasserbad) eingedampft. Stas sagt, die Temperatur solle beim Eindampfen 35° C. nicht übersteigen; er empfiehlt das Verdampfen unter einer Glocke über Schwefelsäure, mit Benutzung einer Luftpumpe, wenn diese zu Gebote steht, oder das Verdampfen in einem warmen Luftstrome. Ich glaube nicht, dass das Abkürzen des Processes, durch Anwendung eines Wasserbades, in den meisten Fällen Nachtheile bringen könne. Will man äusserst vorsichtig sein, z. B. wenn man die Gegenwart von Physostigmin, Apomorphin oder von Cantharidin, Atropin, Hyoscyamin (letztere verflüchtigen sich mit Wasser- und Alkoholdämpfen s. o.) vermuthet, so benutze man das Wasserbad nur Anfangs, beende das Verdampfen über Schwefelsäure, oder in einem Luftstrome [2]).

Bei dem Verdunsten des weingeistigen Auszugs scheiden sich fast immer Fett und harzige Stoffe aus; von diesen filtrirt man die rückständige, nunmehr wässerige Flüssigkeit ab, durch ein mit Wasser benetztes Filter. Filtrat und Waschwasser verdampft man bis zur Extractconsistenz, wohl ohne Gefahr im Wasserbade, oder schliesslich unter einer Glocke über Schwefelsäure.

Der beim Verdampfen der wässerigen Flüssigkeit bleibende Rückstand wird, nach und nach, mit absolutem Alkohol verdünnt, und dann giebt man noch so viel Alkohol hinzu, als zur Ausscheidung des dadurch Abscheidbaren erforderlich ist. Uebergiesst man den Rückstand sogleich mit viel Alkohol, so ist ein vollständiges Ausziehen nicht zu erreichen; der Rückstand wird dann zu einem zähen Klumpen.

---

[1]) Ich schreibe diese Neutralisation vor, um dem Vorwurfe zu begegnen, dass sich bei dem Eindicken Chlorarsen verflüchtigen könne. Alkalisch darf die Masse keinenfalls werden, sonst könnten sich Nicotin, Coniin u. a. m. verflüchtigen.

[2]) Dazu bringt man die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte, erwärmt und saugt mittelst eines Aspirators oder einer Wasserpumpe Luft hindurch.

Der alkoholische Auszug, klar abgegossen oder durch ein mit Alkohol benetztes Filter geklärt, wird verdunstet, der bleibende saure Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Lösung, wenn sie sehr sauer sein sollte, bis zur schwach sauren Reaction mit sehr verdünnter Natronlauge (oder kohlensaurem Natrium) neutralisirt (mit äusserster Vorsicht, sie muss durchaus sauer bleiben!) und mit Aether geschüttelt [1]). Der Aether nimmt färbende Substanzen, eventuell Colchicin, Pikrotoxin, Digitalin Cantharidin und kleine Mengen von Papaverin und Veratrin (auch Spuren von Atropin) auf, lässt die übrigen Alkaloidsalze, sowie den Rest des Colchicins, Papaverins, Digitalins und Veratrins in der sauren wässerigen Flüssigkeit zurück [2]). Hat sich die ätherische Lösung von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, so giesst man sie in eine Flasche ab, oder nimmt sie mit einer Pipette ab, ersetzt sie durch eine neue Menge Aether, schüttelt, giesst von Neuem ab und wiederholt das Schütteln mit Aether, bis derselbe nicht mehr gefärbt wird. Diese ätherische Lösung wird zur weiteren Untersuchung zurückgestellt; wir wollen sie mit P bezeichnen. Es kann die spätere Arbeit sehr erleichtern, wenn man die ersten, sehr gefärbten Aetherauszüge für sich lässt, nicht mit den späteren vermischt. Die letzteren liefern Colchicin, Papaverin, Digitalin u. s. w. sehr rein. Die Gegenwart von Apomorphin in den Objecten dürfte sich in der Regel schon hier durch die violette oder röthliche Färbung von P verrathen, welche ihr die aus saurer Lösung in Aether eingehenden Zersetzungsproducte dieses Alkaloids verleihen (S. 78).

Die durch Behandeln mit Aether gereinigte Alkaloidsalz-Lösung wird mit Natronlauge so alkalisch gemacht, dass sie Curcumapapier lebhaft bräunt, um die Alkaloide in Freiheit zu setzen und das etwa vorhandene Morphin (auch Apomorphin) durch den Ueberschuss der Lauge zu lösen [3]). Die alkalische Flüssigkeit schüttelt man nunmehr wiederum mit Aether. Die Alkaloide, das Morphin, Apomorphin, Narceïn und Curarin ausgenommen, gehen in denselben über. Ich empfehle, die Alkaloidsalz-Lösung, ehe man sie alkalisch macht, durch Erwärmen von dem Aether zu befreien, man ist dann sicherer, dass kein Morphin (auch Apomorphin) von Aether gelöst wird. In der Flüssigkeit vor-

---

[1]) Ich will, vielleicht nicht zum Ueberflusse, bemerken, dass, wenn die Flüssigkeit durch unvorsichtige Anwendung des Alkalis alkalisch geworden sein sollte, sie durch ein paar Tropfen Weinsäurelösung wieder sauer gemacht werden muss. — Den für den Zweck der Ausmittelung der Alkaloide zu verwendenden Aether hat man durch 2- bis 3maliges Waschen mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser und nachherige Destillation über Kalk zu reinigen.

[2]) Ebenso gehen Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid in den ätherischen Auszug ein (S. 37). Grote will auch den Uebergang von arseniger Säure in diesen aus der sauren, ja sogar aus der alkalischen Lösung mehrfach wahrgenommen haben (s. u.).

[3]) Vermuthet man Apomorphin, so nehme man nicht mehr Natronlauge, als eben erforderlich ist, da das Alkaloid durch ätzende Alkalien ausnehmend schnell zersetzt wird (s. u.).

handener Aether löst nämlich von dem Morphin (Apomorphin) bemerkbar auf, in dem Momente, wo das Alkaloid frei wird.

Eine abgegossene oder mit einer kleinen Pipette abgehobene Probe des ätherischen Auszuges, welcher bei Gegenwart von Physostigmin mehr oder weniger röthlich, bei Anwesenheit von Apomorphin in den Objecten röthlich oder violett gefärbt sein wird (S. 78), lässt man in einem Uhrglase verdunsten, wobei man dies zweckmässig auf einen nicht über 30° C. warmen Ziegelstein stellt, um die Verdichtung von Wasserdampf durch die Verdunstungskälte zu verhüten (S. 54). Man erkennt so, ob der Aether überhaupt etwas aufgenommen hat, eventuell, ob viel oder wenig, ob flüssiges, flüchtiges Alkaloid, ob starres, nicht flüchtiges Alkaloid. Durch wiederholtes Schütteln mit Aether entzieht man der Flüssigkeit alles in Aether lösliche Alkaloid. Der ätherische Auszug wird verdampft, die alkalische wässerige Flüssigkeit zur späteren Untersuchung auf Morphin, Apomorphin, Narceïn und Curarin bei Seite gestellt; wir wollen dieselbe mit M bezeichnen. Unerlässlich ist völlige Reinheit des Aethers, er muss frei von Weingeist und Weinöl sein, darf beim Verdunsten keinen riechenden Rückstand hinterlassen.

Nicotin und Coniin bleiben beim Verdunsten der Aetherlösung, welcher man durch einige Stückchen Chlorcalcium das Wasser entziehen kann, als ölige, riechende Tropfen zurück. Verdunstet die Lösung nicht in gelinder Wärme, und ist sie nicht entwässert, so schwimmen die Tropfen in einer wässerigen Flüssigkeit. Durch Aufstellen des Glases oder Schälchens auf den erwärmten Stein verjagt man das Wasser.

Ob das Alkaloid Nicotin oder Coniin ist, darüber entscheiden die S. 54 u. f. angegebenen Versuche. Man constatirt den Geruch, ermittelt die grössere oder geringere Löslichkeit in Wasser, sieht zu, ob die wässerige Lösung beim Erwärmen sich trübt oder nicht. Man bringt einen Theil des Alkaloids mit etwas Wasser in einem Uhrglase zusammen und verwandelt diesen durch äusserst vorsichtig mit einem Glasstäbchen zugefügte Salzsäure in Salz, wobei der Geruch verschwindet. Man verdunstet einen Tropfen der Salzlösung auf einem Uhrschälchen oder Glastäfelchen bei gelinder Wärme und betrachtet den Rückstand unter dem Mikroskope. Salzsaures Coniin ist krystallinisch, die Krystalle desselben sind doppelt brechend, salzsaures Nicotin ist amorph. Tropfen der Salzlösung, der wässerigen Lösung des Alkaloids, oder des mit Wasser gemischten Alkaloids werden mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbstofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung, Goldchloridlösung u. a. m. geprüft, wobei man so operirt, wie es S. 119 beschrieben wurde. Nicotinlösungen werden noch in starken Verdünnungen (1 : 5000 resp. 1 : 10 000) durch Platinchlorid, Goldchlorid gefällt; in Coniinlösungen ist die Grenze der Fällbarkeit durch die erwähnten Reagentien bei einer Verdünnung von 1 : 100 erreicht. Nicotin giebt in ätherischer Lösung mit Jod zusammengebracht die Roussin'schen Krystalle. Man berücksichtige, dass diese Reaction

einen ziemlichen Aufwand von Material erfordert. Ist genügend Alkaloid vorhanden, so giebt man etwas des Alkaloids oder seiner Lösung in Aether (oder Petroleumäther) als *Corpus delicti* in ein gut zu verschliessendes Glasröhrchen.

Nur wenn die Gesammtheit der Reactionen in bejahendem Sinne ausfällt, darf man, bei dem Mangel an specifischen chemischen Erkennungsmitteln, auch wenn die physiologische Wirkung dafür spricht, das fragliche Alkaloid als Nicotin oder Coniin ansprechen, also nur beim Zusammentreffen des voll erbrachten chemischen und physiologischen Beweises wird dieses erlaubt sein. Für die in Rede stehenden Alkaloide berücksichtige man ferner, dass diesen ähnliche Ptomaïne existiren, und dass im Pflanzenreiche noch andere, theilweise erst oberflächlich gekannte, flüchtige und flüssige Pflanzen-Alkaloide vorkommen, mit welchen, da sie an derselben Stelle, wie Nicotin und Coniin gefunden werden und sich im Allgemeinen diesen in reactioneller Hinsicht gleich verhalten, Verwechselung möglich wäre. Dahin gehören u. a.: Lobelin, das Alkaloid der *Lobelia inflata*, Mercurialin, das Alkaloid der *Mercurialis perennis* und *annua*, Sparteïn, das Alkaloid des *Spartium scoparium*. Das Lobelin riecht dem Kraute ähnlich, soll tabakartig schmecken, giebt ein amorphes salzsaures Salz und färbt Fröhde's Reagens tief violett. Seine wässerige Lösung wird durch Kaliumbichromat und Pikrinsäure gefällt. Platinchlorid fällt noch bei starker Verdünnung (Dragendorff). Das Mercurialin soll nach Ammoniak und zugleich nach dem Kraute riechen, sehr flüchtig sein und mit Salzsäure ein regulär krystallisirendes Salz geben. Nach Schmidt ist es identisch mit dem unter gewöhnlichen Umständen gasförmigen Methylamin, dem einfachsten primären Amine. In Betracht kommt hier auch das Trimethylamin, welches in zahlreichen Pflanzen nachgewiesen wurde (z. B. im *Chenopodium vulvaria*, *Cartaegus oxyacantha* und *monogyna*, im Mutterkorne u. a. m. vorkommt) und nicht minder sich im Thierreiche (Häringslake) findet. Es siedet schon zwischen 9 und 10° C. und riecht stark ammoniakalisch, zugleich fischartig. Sein Dampf wird von Wasser, Weingeist, auch Aether, begierig aufgenommen. Mit Salzsäure giebt es ein zerfliessliches Salz. Seine saure Lösung wirkt nach Dragendorff auf Kaliumwismuthjodid nicht fällend ein. Das Sparteïn soll nach Anilin riechen; das Alkaloid, was ich in meinem Laboratorium habe darstellen lassen, riecht für mich coniinartig, aber zugleich wie *Oleum animale aethereum*. Es schmeckt sehr bitter, und ist in Wasser wenig löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Sein salzsaures Salz ist geruchlos und amorph. Seine Pikrinsäureverbindung ist schwer löslich. Methylconiin, Conhydrin und Pseudoconhydrin, welche sich in dem Schierling und deshalb auch in dem käuflichen Coniin finden, verhalten sich gegen Reagentien wie Coniin. Conhydrin und Pseudoconhydrin sind fest. Sievert hat vor längerer Zeit (Zeitschr. für Naturwissenschaften 1869) aus dem Samen von *Lupinus luteus* verschiedene flüssige Alkaloide dargestellt, von welchen mir ein Originalpräparat zu Gebote stand. Dieses roch coniinartig, aber doch wesentlich verschieden vom Coniin, schmeckte intensiv bitter, gab ein amorphes salzsaures Salz, welches beim Erwärmen wie das Basengemisch roch. Die Lösung des salzsauren Salzes verhielt sich gegen die Gruppenreagentien wie eine Coniinsalzlösung, unterschied sich von dieser aber durch grössere Fällbarkeit. Eine concentrirte Salzlösung des Alkaloids wurde auch durch Platinchlorid gefällt. Nach Dragendorff soll Platinchlorid die

Lösung der Lupinenalkaloide nicht fällen, und das salzsaure Salz derselben soll nicht deutlich krystallinisch sein. Nach Baumert ist der flüssige Antheil der Lupinenalkaloide eine einheitliche Substanz, Lupinidin.

Auch mit den in der Natur nicht vorkommenden flüchtigen, flüssigen Basen, namentlich mit dem Anilin, und den in neuerer Zeit in den Handel gebrachten Chinolin- und Pyridinbasen wäre wohl Verwechselung denkbar. Das Anilin riecht eigenthümlich und färbt Chlorkalklösung (man vermeide einen Ueberschuss) violett. Die Lösung des Anilins in Schwefelsäure (Dihydrat) wird durch ein Stückchen Kaliumbichromat oder Ferridcyankalium königsblau gefärbt. Wird Anilin mit trocknem Sublimat erhitzt, die Masse nach dem Erkalten in Alkohol gelöst, so erhält man eine prächtig rothe Flüssigkeit [1]).

Wenn man der sauren Alkaloidsalz-Lösung durch Behandeln mit Aether die färbenden Stoffe sorgfältig entzogen hat, so resultiren aus der Aetherlösung die flüchtigen Alkaloide recht rein. Es ist aber noch eine nachträgliche Reinigung möglich. Man löst die Alkaloide in Aether oder noch besser in Petroleumäther [2]), setzt der Lösung etwas

---

[1]) Bei Gelegenheit des mehrfach erwähnten Processes Brandes-Krebs haben Grote und bezw. ich *Aethusa Cynapium*, *Chaerophyllum temulum*, *bulbosum* und *sylvestre*, *Cicuta virosa* und *Ranunculus sceleratus* vergeblich (nach der Stas'schen Methode) auf coniinähnliche Alkaloide untersucht. Nach Walz soll in der Gartengleisse, welche mehrere Jahrhunderte in dem Geruche einer sehr starken Giftpflanze stand, mittlerweile aber als nicht giftig anerkannt ist, eine flüssige und flüchtige, nach Coniin und Nicotin riechende Base enthalten sein, eine Behauptung, welcher Bernhard auf Grund einer Untersuchung der Früchte der in Rede stehenden Pflanze beigetreten ist. — Auch Versuche über die Widerstandsfähigkeit des Coniins habe ich gelegentlich jenes Processes angestellt. Sie beweisen, dass dieses Alkaloid der Fäulniss länger widersteht, als man in Anbetracht seiner leichten Zersetzbarkeit annehmen sollte. Milch, Blut, gährende Bierwürze, Fleisch wurden mit geringen Mengen Coniin versetzt und nach $1^1/_2$ bis $3^1/_2$ Monaten, während welcher die Substanzen bei 40 bis 50° C. gestanden hatten, auf Coniin geprüft. Es gelang in allen Fällen, mit der grössesten Sicherheit, die Base nachzuweisen. Auch aus einem mit wenigen Tropfen Coniin vergifteten Kaninchen konnte, nachdem dasselbe 4 bis 5 Monate bei Sommerwärme gelegen hatte und in stinkendste Fäulniss übergegangen war, das Alkaloid noch in namhafter Menge abgeschieden werden. Grote vergiftete zwei Hunde mit je 2,5 cg Coniin; nach Ablauf von $2^1/_2$ Jahren war in den exhumirten Cadavern kein Coniin mehr nachzuweisen. Dass Nicotion der Fäulniss lange widersteht, ist längst bekannt. Orfila will dasselbe in Thierleichen noch drei Monate nach dem Tode nachgewiesen haben; nach Taylor (wenn ich nicht irre) soll das Alkaloid sogar noch nach sieben Jahren in Cadavern nachweisbar gewesen sein!! Sollte hier nicht eine Verwechselung mit einem Ptomaïn vorliegen?

[2]) Man benutze dazu den am niedrigsten (etwa unter 50° C.) siedenden Antheil des käuflichen Petroleumäthers, den man sich aus einer grösseren Menge des letzteren, nachdem man ihn durch kräftiges Schütteln mit weinsäure- oder schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser, von etwa vorhandenen Basen befreit, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, durch fractionirte Destillation — zweckmässig unter Zusatz von etwas Provenceröl — (um etwaige Riechstoffe zurückzuhalten) darstellt. Der so gereinigte Petroleumäther verdunstet, ohne Geruch zu hinterlassen. Ebenso hat man das Benzol und auch den Amylalkohol für forensische Zwecke zu behandeln, um sie von etwa vorhandenen basischen Stoffen zu befreien, deren Vorkommen in jenen Flüssigkeiten, wie im Alkohol, in neuerer Zeit wiederholt beobachtet worden ist.

Wasser und soviel Weinsäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass das Wasser sauer wird und, nach dem Schütteln mit der ätherischen Lösung, sauer bleibt. Das saure Wasser entzieht der Lösung in Aether resp. Petroleumäther die Alkaloide, es entsteht eine Lösung von saurem Alkaloidsalze, während färbende und fremde Stoffe in dem Aether resp. dem Petroleumäther zurück bleiben [1]). Man giesst diesen oder jenen ab und behandelt die wässerige Flüssigkeit wiederholt mit kleinen Mengen Aether oder Petroleumäther. Dann macht man die so gereinigte, saure, wässerige Flüssigkeit mit Natronlauge oder Ammoniak alkalisch, entzieht derselben das frei gewordene Alkaloid durch Aether oder Petroleumäther und gewinnt es durch Verdunsten seiner ätherischen Lösung oder seiner Lösung in Petroleumäther. Hat man die Alkaloide aus ammoniakalischer Flüssigkeit aufgenommen, so ist es zweckmässig, die Lösung in Aether u. s. w. vor dem Verdunsten wiederholt mit kleinen Mengen Wasser zu schütteln, um sie vom aufgenommenen Ammoniak zu befreien. Stas empfahl so zu operiren; er liess nämlich den sauren Rückstand vom Verdampfen des alkoholischen Auszuges (s. o.) sofort alkalisch machen und mit Aether schütteln, um das Alkaloid in diesen überzuführen; dann, wenn durch Verdunsten einer Probe das Vorhandensein von flüchtigem Alkaloid erwiesen war, die alkalische Flüssigkeit vollständig mit Aether erschöpfen, und nun das beim Verdunsten des Aetherauszuges bleibende unreine Alkaloid in angegebener Weise reinigen. In jener Zeit wusste man noch nicht, dass Aether einer sauren Lösung von Alkaloidsalzen etwa darin vorhandenes Colchicin (auch Papaverin, Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin) entzieht.

Wenn sich beim Verdunsten einer Probe des Aetherauszuges (s. o.) die Abwesenheit von flüssigem, flüchtigem Alkaloid, das Vorhandensein von starrem, nicht flüchtigem Alkaloid ergeben hat, so sei man mit dem zum vollständigen Ausziehen des Alkaloids aus der alkalischen Flüssigkeit anzuwendenden Aether nicht sparsam, da diese Alkaloide in Aether meist (z. B. Strychnin) nur wenig löslich sind. Der Auszug wird eingedampft. Beiläufig gesagt, geschieht dies nicht in einer grossen Schale, sondern man giebt von dem Auszuge in ein kleineres Schälchen, oder auf ein Uhrglas, lässt verdunsten und giebt, in dem Maasse als dies geschieht, von dem Auszuge nach [2]). Oder man

---

[1]) Auch Reste von Colchicin, Papaverin und Digitalin bleiben eventuell, bei Anwendung von Aether, in diesem zurück. In Petroleumäther sind Colchicin und Papaverin, wie Digitalin unlöslich. Etwa vorhandene Reste derselben (eventuell auch andere in Petroleumäther nicht lösliche Alkaloide) werden deshalb schon beim Auflösen des Coniins oder Nicotins in Petroleumäther ungelöst bleiben. Was etwa dadurch von Colchicin u. s. w., neben Coniin oder Nicotin, gelöst wird, bleibt beim Schütteln der Petroleumätherlösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser nicht im Petroleumäther, sondern geht in die saure, wässerige Lösung ein. Einer sauren wässerigen Lösung von Colchicin u. s. w. entzieht Petroleumäther nichts.

[2]) Schälchen, in denen eine ätherische Lösung verdampft wird, dürfen nie zu weit gefüllt werden; der Auszug zieht sich sonst über den Rand.

concentrirt den Auszug, nach und nach, erst in einem Kochfläschchen an einer warmen Stelle, worauf man ihn in das Schälchen oder auf das Uhrglas bringt. Oder man verjagt den Aether vollständig im Kochfläschchen, löst den Rückstand in heissem Alkohol (auch wohl Benzol) und giebt diese Lösung in Schälchen.

Meistens findet sich in dem Schälchen, nach dem Verdunsten des Aetherauszuges, wenn dies langsam genug erfolgte, oben ein Ring von gelbem, amorphem, nicht völlig reinem Alkaloide, an der tiefsten Stelle aber reines Alkaloid, mehr oder weniger deutlich krystallisirt, wenn es überhaupt krystallisirbar ist. Die relativ grössten Krystalle giebt Narkotin; Strychnin tritt in kleinen vereinzelten Krystallblättchen auf. Beim raschen Verdunsten des Auszuges, in der Wärme, bleiben nur durchscheinende, amorphe Ringe zurück. Ein Zusatz von etwas Alkohol zu dem Aetherauszuge macht, dass sich der Rückstand mehr in der Mitte der Schälchen concentrirt. Ebenso treten Cocaïn, Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Strychnin, Brucin, Atropin, Homatropin, sowie Hyoscyamin und Physostigmin in Krystallen auf; letztere hinterbleiben jedoch, wenn unrein, als gelbliche, firnissartige Massen, wie in der Regel wohl auch das Scopolamin (Hyoscin) und Homatropin, immer das Pilocarpin. Veratrin tritt meistens als weisses Pulver auf, ebenso Delphinin, Aconitin, Emetin. Codeïn ist in Wasser leicht auflöslich, auch Hyoscyamin ist darin löslich, wie Physostigmin. Die Anfangs farblose wässerige Lösung des letzteren röthet sich bald. Atropin krystallisirt aus heissem Wasser in seidenglänzenden Nadeln.

Eine Reinigung des so erhaltenen Alkaloides, wenn sie erforderlich sein sollte, ist ähnlich wie oben angegeben, durch Verwandlung in Salzlösung und Behandeln dieser mit Aether, zu erreichen. Man übergiesst das Alkaloid mit etwas Wasser, setzt Säure (verdünnte Schwefelsäure oder Weinsäure) hinzu, dass saure Lösung entsteht, und schüttelt diese mit Aether. Die gereinigte Salzlösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und das freie Alkaloid in Aether übergeführt; den Aetherauszug verdunstet man.

Zur Bestätigung, dass der Verdampfungsrückstand wirklich Alkaloid ist, und eventuell zur Ermittelung, welches Alkaloid vorliegt, schreitet man zu den S. 52 u. f. angegebenen Versuchen.

Für die Prüfung mit den Reagentien auf Alkaloide im Allgemeinen verwendet man von dem nicht völlig reinen Theile des Rückstandes (dem harzigen Ringe im Schälchen). Man löst etwas davon mit der Spitze eines Federmessers ab, bringt es in ein kleines Uhrglas, giebt einen grossen Tropfen Wasser zu und eine Spur Salzsäure, um eine Salzlösung zu bilden, setzt kleine Tropfen von dieser auf eine Glasplatte, welche auf dunklem Papiere liegt, und prüft die Tropfen mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumwismuthjodid, Gerbstofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung, Goldchloridlösung u. a. m. Sollte man beim Zusetzen der Säure nicht vorsichtig genug gewesen

sein, so lässt man die saure Lösung eintrocknen und löst den Rückstand in einem Tropfen Wasser auf.

Zu den charakteristischen Reactionen nimmt man die reinsten Partikelchen des Rückstandes, von der tiefsten Stelle des Schälchens oder Uhrglases. Noch besser lassen sich manche dieser Reactionen hervorrufen, wenn man von dem Rückstande in einigen Tropfen Weingeist löst, die Lösung in verschiedenen Schälchen eintrocknen lässt und mit dem Verdampfrückstande operirt. Man bringt ein Körnchen in einen Tropfen oder ein paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Porzellanschälchen befindet. Färbt sich die Flüssigkeit innerhalb zwei bis vier Stunden durch Gelb, Gelbroth und Rothbraun schön violettroth, so liegt Aconitin (NB. „deutsches") vor (S. 61). Kirschrothe Färbung, die beim Erwärmen eintritt, zeigt Veratrin an (S. 94); blutrothe Färbung, die ohne Erwärmen sich zeigt, deutet auf Thebaïn (S. 82). Wird die farblose oder schwach gelbliche Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen dunkelviolett, so liegt Papaverin vor. Unreines (rhoeadinhaltiges?) Papaverin löst sich schon in der Kälte mit blauvioletter Färbung auf (S. 85). Ein anderes Körnchen löst man in einem oder einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in einem Porzellanschälchen, um mit einem Stückchen chromsaurem Kalium auf Strychnin anzufragen. Oder man behandelt den Verdampfrückstand in einem Schälchen mit einer Lösung von chromsaurem Kalium, wie es S. 89 beschrieben. Ein Körnchen, oder der Verdampfrückstand in einem Schälchen, wird mit concentrirter Salpetersäure betropft; violette Färbung deutet auf Colchicin, das hier ebenfalls noch zu suchen ist und sich schon durch die gelbe Farbe seiner Lösungen auszeichnet. Nach der Behandlung mit Salpetersäure macht man mit Alkalilauge alkalisch (S. 70). Brucin färbt Salpetersäure schön roth, und die durch Erwärmen gelb gewordene Flüssigkeit wird durch Zinnchlorür violett (S. 92). Narkotin giebt sich durch die Unlöslichkeit seiner Krystalle in essigsäurehaltigem Wasser zu erkennen; in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und eine Spur Salpetersäure in die Lösung gebracht, entsteht rothe Färbung (S. 80). Codeïn ist in Wasser (warmem) leicht auflöslich. Bringt man das feste Alkaloid mit wenig Zuckerlösung und Schwefelsäure zusammen, so stellt sich beim Erwärmen purpurrothe Färbung, ähnlich wie bei Gallensäure unter gleichen Bedingungen, ein. Die bis auf 150° C. erwärmte Lösung des Alkaloides in concentrirter Schwefelsäure wird, nach dem Erkalten, durch etwas Salpetersäure blutroth (S. 80). Auf Aconitin kann man auch mit Phosphorsäure prüfen (S. 61). Auch auf Digitalin prüfe man noch, denn, wie Colchicin, ist es der sauren Lösung durch Aether kaum vollständig zu entziehen.

Hat man auf diese Weise die Natur des Alkaloides erkannt, so macht man begreiflich noch bestätigende Versuche, wenn Material dazu vorhanden ist. Reicht die Menge der Substanz aus, so wird die Wir-

kung auf ein kleines Thier versucht. Man berücksichtige, dass das Eintreffen einer einzigen, noch dazu vielleicht rasch vorüber gehenden oder nicht beständigen Reaction die Identificirung mit einem pflanzlichen Alkaloide nicht gestattet, dass es dazu vielmehr der Uebereinstimmung in einer Anzahl von Reactionen, wenn nicht in der Gesammtheit derselben bedarf; man berücksichtige ferner auch, dass es Ptomaïne giebt, die sich durch ihr Verhalten gegen Reagentien bestimmten starren Pflanzenbasen (z. B. Strychnin, Veratrin, Delphinin, Atropin s. o.) an die Seite stellen. Um zu entscheiden, ob der fragliche Körper ein Ptomaïn ist, hat man auf alle Fälle die physiologische Wirkung desselben mit derjenigen des Alkaloides zu vergleichen, womit dasselbe die grösseste chemische Analogie zeigt.

Ist keines von den aufgeführten Alkaloiden nachzuweisen, ungeachtet die Reagentien auf Alkaloide im Allgemeinen das Vorhandensein eines Alkaloides dargethan haben, so muss dies ein Alkaloid sein, für welches es an einem sehr charakteristischen Erkennungsmittel noch fehlt, also z. B. Atropin, Hyoscyamin, Hyoscin, (Scopolamin), Homatropin, Cocaïn, Pilocarpin, Delphinin, Physostigmin, Emetin. Für Atropin ist die von Vitali (S. 64) angegebene Reaction, sowie die pupillenerweiternde Wirkung, die an dem Auge einer Katze versucht werden kann, bezeichnend [1]. Der liebliche Blumengeruch beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Oxydantien [2] wird sich wohl selten erkennen lassen (S. 64). Auch Hyoscyamin erweitert die Pupille (S. 66), während Physostigmin die Pupille bedeutend verengert. Man stellt den Versuch wiederum an dem Auge einer Katze an (S. 86). Wie Atropin und Hyoscyamin verhalten sich Homatropin und Hyoscin. Physostigmin wird in wässeriger Lösung durch Chlorkalklösung Anfangs röthlich gefärbt. Delphinin giebt mit Schwefelsäure und Bromwasser eine ähnliche Reaction wie Digitalin unter diesen Umständen (S. 72). Emetin wirkt brechenerregend. Man bediene sich zu dem Versuche eines Frosches und bringe das Alkaloid subcutan bei. 1,5 bis 2 mg sind zu dem Versuche erforderlich. Emetin löst sich ausserdem in Fröhde's Reagens fast augenblicklich mit chocoladebrauner Färbung auf (S. 73). Die Lösung des Cocaïns in Chlorwasser giebt mit Palladiumchlorür einen zinnoberrothen Niederschlag (S. 68). Die Lösung des Pilocarpins in concentrirter Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat bräunlichgrün, dann ganz grün (S. 87).

Wie oben gesagt ist (S. 123), geht das Morphin bei der Behand-

---

[1]) Auch das Gelsemin, das Alkaloid der Wurzel des wilden Jasmins (*Gelsemium sempervirens*), wirkt auf die Pupille und die Accommodation, führt daneben aber auch die für Wurstvergiftung „*Botulismus*" so charakteristische Lähmung des oberen Augenlides herbei.

[2]) Nach Herbst eignet sich zu dem Zwecke vor dem Chromat das molybdänsaure Ammon.

lung der durch Natronlauge alkalisch gemachten Alkaloidsalzlösung mit Aether nicht, oder doch nur in Spuren in diesen über, bleibt vielmehr in der alkalischen Flüssigkeit, ebenso wie Apomorphin, Narceïn und Curarin, welche aus ihren alkalischen Salzlösungen von Aether unter keinen Umständen aufgenommen werden (S. 120), zurück. In dieser Flüssigkeit, sie ist mit *M* bezeichnet worden, hat man also Morphin, Apomorphin, Narceïn und Curarin zu suchen. Ich betrachte dies eigenthümliche Verhalten des Morphins, Apomorphins, Narceïns und Curarins als höchst erwünscht für unseren Zweck, weil es die Trennung dieser Alkaloide von den anderen Alkaloiden ermöglicht. Wie ebenfalls schon oben gesagt wurde, werden die Reactionen des Strychnins durch Morphin beeinträchtigt (S. 90), und giebt Curarin mit Chromsäuresalz eine ähnliche Reaction wie Strychnin (S. 71)[1].

Das Morphin lässt sich in der Flüssigkeit *M* mit grosser Leichtigkeit unmittelbar nachweisen. Man verjagt aus derselben den Aether durch Erwärmen, giebt eine Probe (1 oder 2 cbcm) davon in eine Probirröhre und macht sie mit verdünnter Schwefelsäure sauer. Nunmehr setzt man ein paar Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und ein Körnchen Jodsäure zu und schüttelt tüchtig. Tritt rothe Färbung des Schwefelkohlenstoffs resp. Chloroforms ein, so kann Morphin vorhanden sein. Einen sicheren Schluss auf die Gegenwart des Morphins zu ziehen, gestattet jedoch der Eintritt der Reaction nicht, da in der Flüssigkeit Körper enthalten sein können, welche, wie das Morphin, die Jodsäure reduciren[2]). Bleibt der Schwefelkohlenstoff bezw. das Chloroform ungefärbt, so kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass Morphin in nachweisbarer Menge nicht vorhanden ist. Man berücksichtige ferner, dass auch Apomorphin Jodsäure reducirt.

Um das Morphin aus der Flüssigkeit *M* zu erhalten, wird auf folgende Weise operirt. Man giebt zu der durch Erwärmen von Aether befreiten Flüssigkeit, wenn sie trübe sein sollte, noch ein wenig Natronlauge hinzu, um sicher alles Morphin zu lösen, und filtrirt sie, wenn nöthig. Hierauf mischt man derselben concentrirte Salmiaklösung zu und lässt sie in einem offenen Gefässe längere Zeit stehen. Durch den Salmiak kommt Ammoniak an die Stelle des Natrons in die Flüssigkeit; das Morphin fällt entweder sogleich nieder, oder scheidet sich aus der ammoniakalischen Flüssigkeit, in dem Maasse, als das Ammoniak abdunstet, in Krystallen aus, von denen man die Flüssigkeit abgiessen, und die man durch Abspülen reinigen kann.

Noch sicherer lassen sich kleine Mengen von Morphin auf folgende

---

[1]) Nach einer Angabe von Neubauer soll unter Umständen Morphin in namhafter Menge, neben Strychnin, aus alkalischer Lösung in Aether übergehen. Wir haben es nie in Lösung bringen können.

[2]) Wenn man Natronlauge mit Schwefelsäure übersättigt und die Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff und Jodsäure schüttelt, so zeigt sich bisweilen eine schwach röthliche Färbung des Schwefelkohlenstoffs.

Weise erhalten. Man schüttelt die durch Salmiak ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit *M* ohne Verzug mit Amylalkohol (reinem Fuselöl, Siedep. 130 bis 132° C.); dieser nimmt das Morphin auf und hinterlässt es beim Verdampfen an einer warmen Stelle [1]). Da der Amylalkohol einen weit höheren Siedepunkt hat, also weit weniger flüchtig ist als Aether, so kann das Lösungsvermögen desselben durch Erwärmen erhöht werden. Die Trennung der Lösung des Morphins in dem Amylalkohol von der wässerigen Flüssigkeit, auf welcher sie schwimmt, wird durch Abgiessen, durch eine Saugpipette, oder durch einen kleinen Scheidetrichter bewerkstelligt.

Wenn man auf die erst erwähnte Art und Weise operirt, so unterlasse man nicht, mag sich Morphin ausgeschieden haben oder nicht, die Flüssigkeit nachträglich noch mit Amylalkohol zu behandeln, um Spuren des Alkaloids in diesen überzuführen.

Anstatt die Flüssigkeit *M* durch Salmiak ammoniakalisch zu machen, kann man dieselbe auch mit Salzsäure erst schwach sauer und hierauf durch Ammoniakflüssigkeit schwach ammoniakalisch machen. Namentlich für die Behandlung mit Amylalkohol halte ich dies für besser.

Die Reinigung des beim Verdampfen der Amylalkohollösung erhaltenen Morphins, wenn sie nöthig sein sollte, wird wesentlich wie die Reinigung anderer Alkaloide ausgeführt. Man löst das Alkaloid in Amylalkohol und schüttelt die Lösung mit heissem Wasser, das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist. Das saure Wasser entzieht dem Amylalkohol das Alkaloid, färbende Stoffe u. s. w. bleiben im Amylalkohol zurück. Durch wiederholtes Schütteln der heissen wässerigen Flüssigkeit mit Amylalkohol lassen sich die färbenden Stoffe vollständig entfernen. Die so gereinigte Alkaloidsalzlösung wird nun mit Ammoniak alkalisch gemacht und ihr durch Schütteln mit Amylalkohol, in der Wärme, das Morphin entzogen. Der Auszug, langsam verdampft, hinterlässt das Morphin, meistens krystallinisch oder krystallisirt.

Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass man auch sogleich die ursprüngliche Lösung des Morphins in Amylalkohol, in welcher das Alkaloid möglicher Weise mit färbenden Stoffen u. s. w. vorkommt, mit heissem saurem Wasser schütteln und so eine wässerige Lösung von reinerem Alkaloidsalze erzielen kann, aus welcher dann das Morphin durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und in Amylalkohol übergeführt wird [2]).

---

[1]) Auch aus der von Natron alkalischen Flüssigkeit geht, wie wiederholt gesagt, Morphin in den Amylalkohol über, aber nicht so leicht wie aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit.

[2]) Erdmann und v. Uslar sind es gewesen, welche den Amylalkohol zur Ausmittelung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zuerst anwandten, und zwar in weit ausgedehnterem Maasse, als es sich aus Vorstehendem ergiebt. Sie empfahlen nämlich den Amylalkohol allgemein, anstatt des Aethers, als Lösungsmittel für die Alkaloide. Wegen seiner geringen Flüchtigkeit ist er nicht

Kommt in der mit Amylalkohol zu behandelnden alkalischen Flüssigkeit *M* Arsenigsäuresalz (in Folge des Gehaltes der Objecte an arseniger Säure) vor, so wird ihr dieses in geringer Menge, worauf Kubel zuerst aufmerksam wurde, durch Amylalkohol entzogen und bleibt, event. neben dem Morphin, beim Verdunsten des Lösungsmittels zurück [1]). Da arsenige Säure aus Jodsäure Jod frei macht, ausserdem wegen ihrer reducirenden Wirkung die meisten anderen Reactionen des Morphins beeinträchtigt (z. B. die mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salpetersäure resp. chromsaurem Kalium), so muss man in solchem Falle die arsenige Säure fortschaffen, und nichts ist leichter als dieses. Man leitet zu dem Zwecke in die durch Salzsäure schwach sauer gemachte Flüssigkeit *M* Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, wodurch alles Arsen als Tersulfid abgeschieden wird. Dem (durch Ammoniak) alkalisch gemachten Filtrate entzieht Amylalkohol das Morphin, frei von arseniger Säure.

Zur Constatirung, dass das, was man auf die eine oder andere Weise gefunden, wirklich Morphin ist, werden nun die S. 75 u. f. mitgetheilten Versuche angestellt. Ein Körnchen des erhaltenen Alkaloids erwärmt man ziemlich stark mit concentrirter Schwefelsäure und fügt zu derselben nach dem Erkalten eine Spur Salpetersäure. Bei Gegenwart von Morphin tritt blutrothe Färbung ein. — Man bringt in einen oder einige Tropfen Salpetersäure ein Körnchen der Substanz; Morphin färbt die Säure roth. — Eine sehr kleine Menge der Base löst man, unter Zusatz von wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, in rauchender Salzsäure und verdunstet; es bleibt, wenn die Base Morphin ist, ein purpurrother Rückstand, welcher, in Wasser aufgenommen, nach der Neutralisation mit saurem kohlensaurem Natrium mit Jod und Aether die auf der Ueberführung des Morphins in Apomorphin beruhende Pellagri'sche Reaction giebt (S. 75). Man giebt in ein Probirröhrchen etwas Wasser, löst ein wenig Jodsäure darin, fügt einige Tropfen Schwefelkohlenstoff zu und schüttelt. Bleibt der Schwefelkohlenstoff ungefärbt, so setzt man ein Körnchen der Substanz zu; ist sie Morphin, so lagert sich der Schwefelkohlenstoff, nach tüchtigem, anhaltendem Schütteln, roth oder röthlich gefärbt ab. — Ein paar

---

gut für flüchtige und leicht zersetzbare Alkaloide (Coniin, Nicotin, Atropin u. s. w.) zu benutzen, und dass er Morphin zugleich mit anderen Alkaloiden löst, halte ich für keinen Vorzug. Ueberdies trennt sich der Amylalkohol weit weniger gut von wässerigen Flüssigkeiten, als der Aether, der in dieser Beziehung bisweilen schon Last genug macht, und die Lösung der Alkaloide in Amylalkohol liefert beim Verdunsten nicht so leicht Krystalle, wie die Lösung in Aether. Zum Abscheiden des Morphins in oben angegebener Weise ist aber der Amylalkohol ganz vortrefflich. Der widrige Geruch und die den Kopf einnehmende Wirkung des Dunstes sind freilich keine angenehme Zugaben. Auch Benzol und Petroleumäther trennen sich unter Umständen sehr schwierig von wässerigen Flüssigkeiten. Zusatz von einigen Tropfen Weingeist bewirkt dann meistens die Trennung. Ebenso bei Amylalkohol.

[1]) Auch freie arsenige Säure löst sich in Amylalkohol.

Körnchen löst man, in einem Schälchen, in Wasser und der eben erforderlichen Menge Salzsäure. Die Lösung lässt man eintrocknen, um jede Spur freier Säure zu entfernen. Von der wässerigen Lösung des Rückstandes verwendet man einzelne Tropfen zur Prüfung mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Jodlösung und mit den Lösungen von Platinchlorid, Goldchlorid und Gerbstoff. Die ersteren bringen die a. a. O. beschriebenen Fällungen hervor, wenn die Körnchen Morphin sind, während Gerbstofflösung keine Fällung oder nur eine sehr geringe Trübung bewirkt. Zu dem Reste der Lösung in dem Schälchen giebt man mit einem Glasstabe höchst verdünnte Eisenchloridlösung (oder ein Körnchen Eisenammonalaun); es tritt blaue Färbung ein beim Vorhandensein von Morphin. Man berücksichtige jedoch, dass Ptomaïne existiren, welche mit dem Morphin Aehnlichkeit haben und im Gange der Untersuchung an derselben Stelle wie dieses gefunden werden (S. 116) [1].

Auch das Apomorphin ist, da es weder seiner sauren, noch seiner durch Natronlauge alkalisch gemachten Lösung durch Aether entzogen wird, in der Flüssigkeit *M* zu suchen; nur die Zersetzungsproducte des Alkaloides gehen sowohl aus der einen, als auch aus der anderen Lösung mit röthlicher oder violetter Färbung in jene Ausschüttelungsflüssigkeit ein (S. 78). Da aber das Apomorphin sich in einer Kali oder Natron enthaltenden Lösung ausserordentlich schnell zersetzt, weit langsamer hingegen in ammoniakalischer Lösung, und sich zudem einer solchen weit bequemer durch Aether, als durch Amylalkohol entnehmen lässt, so empfehle ich, sobald Anzeichen für die Gegenwart jenes Alkaloides vorhanden sein sollten, z. B. die Aetherlösung, worin Colchicin u. s. w., oder die, worin Coniin, Narkotin u. s. w. zu suchen sind, röthlich gefärbt erscheint, die Flüssigkeit *M*, welcher zweckmässig nur die eben erforderliche Menge von Natronlauge zugesetzt wurde (S. 123, Anm.), ohne Verzug mit so viel einer concentrirten Salmiaklösung zu versetzen, als nöthig ist, um alles fixe Alkali jener zu binden, und der so entstandenen ammoniakalischen Flüssigkeit das Apomorphin durch Schütteln mit Aether zu entziehen. Dieser hinterlässt dann beim Verdunsten das Alkaloid in relativ reinem Zustande, als mehr oder weniger dunkelgrünen, krystallinischen Rückstand. Man kann begreiflich auch die Flüssigkeit *M* mit einer Säure bis zur schwach sauren Reaction versetzen, dann mit Ammoniak übersättigen und hierauf das Apomorphin mit Aether ausschütteln. Zur eventuellen Reinigung nimmt man das Alkaloid in wenig schwach salzsäurehaltigem Wasser auf, schüttelt die Lösung wiederholt mit kleinen Mengen Aether aus und verdunstet sie dann. Es hinterbleibt salzsaures Apo-

[1]) Es mag hier nachträglich erwähnt werden, dass nach Beobachtungen von Marmé auch das Morphin innerhalb faulender thierischer Theile lange Zeit der Zersetzung widersteht.

morphin in Gestalt kleiner grünlicher Krystalle, die haltbarer sind, als die freie Base. Für den Fall, dass man nur auf Apomorphin, nicht zugleich auf andere Alkaloide zu untersuchen haben sollte, empfehle ich, die wässerige Lösung des sauren Rückstandes des gereinigten Alkoholauszuges der Objecte (S. 123) nicht mit Natronlauge zu übersättigen, sondern mit *Magnesia usta* im Ueberschuss zu versetzen und dann mit Aether auszuschütteln. Das Alkaloid hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren in noch weniger verändertem Zustande, als aus der ätherischen Lösung, die aus seiner ammoniakalischen Lösung resultirt, weil die in Wasser so gut wie nicht lösliche und kaum basische Magnesia auf das frei gemachte Apomorphin verhältnissmässig sehr wenig zersetzend einwirkt. Zur Constatirung, dass das auf die eine oder andere Weise erhaltene Alkaloid Apomorphin ist, dienen die oben (S. 79) angegebenen Reactionen. Das Alkaloid giebt mit Jod die Pellagri'sche Reaction ohne vorhergegangene Behandlung mit Schwefelsäure und Salzsäure. — Die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure wird sofort nach ihrer Darstellung durch eine Spur Salpetersäure dunkel blutroth gefärbt u. s. w. — Der Umstand, dass Aether einer ammoniakalischen Lösung Apomorphin, nicht Morphin und Narceïn entzieht, gestattet begreiflich auch die Trennung dieser beiden Basen vom Apomorphin. In der vorher mit Salmiak ammoniakalisch gemachten und dann mit Aether erschöpften Lösung *M* werden nur noch Morphin und Narceïn enthalten sein können [1]).

Auch nach Narceïn hat man in der Flüssigkeit *M* zu suchen, da Aether, wie gesagt, weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung das Alkaloid aufnimmt. Amylalkohol entzieht dasselbe der alkalischen Flüssigkeit, aber nie vollständig, und hinterlässt es beim Verdunsten. Die Reinigung des aus der Amylalkohollösung bleibenden Alkaloides wird, wenn nöthig, wiederum wie die Reinigung anderer Alkaloide ausgeführt. Man löst das Narceïn in heissem Amylalkohol und schüttelt die Lösung mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Das Alkaloid geht aus dem Amylalkohol in die wässerige Flüssigkeit über, färbende Stoffe u. s. w. bleiben in dem Amylalkohol. Wenn man durch wiederholtes Schütteln mit Amylalkohol die wässerige Salzlösung so weit wie möglich gereinigt hat, wird sie mit Ammoniak alkalisch gemacht und ihr durch mehrfaches Schütteln mit Amylalkohol in der Wärme das Narceïn wieder entzogen. Der amylalkoholische Auszug liefert beim Verdampfen das reine Narceïn. Sehr leicht lässt sich der alkalischen Lösung das Narceïn auch durch Chloroform entziehen. Die Trennung des Narceïns von etwa vorhandenem arsenigsaurem Salze wird auf dieselbe Weise, wie die Trennung desselben vom Morphin bewerkstelligt [2]).

---

[1]) Eine Spur von Morphin wird allerdings der ammoniakalischen Flüssigkeit schon durch Aether entzogen werden (s. o.).

[2]) Ebenso kann man, begreiflich, Apomorphin von arsenigsaurem Salze trennen. Das Apomorphin erleidet nach meinen Erfahrungen bei Behandlung seiner wässerigen

Das Narceïn krystallisirt aus heissem Wasser sehr leicht und ist durch seine Löslichkeit in Wasser auch leicht von etwa vorhandenem Morphin, welches im Wasser so gut wie unlöslich ist, zu scheiden. Zur Bestätigung, dass das, was der Amylalkohol zurückgelassen hat, Narceïn ist, dienen die oben (S. 83) angegebenen Reactionen. Ein Körnchen des festen Rückstandes wird mit Jodwasser übergossen; Narceïn wird blau gefärbt. Ein anderes Körnchen wird in heissem Wasser gelöst und Kaliumzinkjodid hinzugefügt. Enthält die Lösung Narceïn, so scheiden sich lange Nadeln aus, welche nach einiger Zeit blau werden. Enthält das Kaliumzinkjodid freies Jod, so fallen die Krystalle sogleich blau aus. Andere Pröbchen prüft man mit Schwefelsäure, Erdmann's Mischung, Fröhde's Reagens u. a. m. auf die oben angegebene Weise.

Wie gesagt, geht, bei der Behandlung der alkalischen Alkaloidsalzlösung *M* mit Amylalkohol, das Narceïn nur zum Theil, das Curarin gar nicht in diesen über. In der nach der Behandlung jener Lösung mit Amylalkohol bleibenden Flüssigkeit, wir wollen sie *M'* nennen, hat man demnach eventuell den Rest des Narceïns und die ganze Menge des Curarins zu suchen [1]). Zur Isolirung des Narceïns kann man nach Dragendorff auf folgende Weise verfahren. Man trocknet die alkalische Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Glaspulver im Wasserbade völlig ein, übergiesst den zerriebenen Rückstand in einem Kölbchen mit möglichst wasserfreiem Alkohol und lässt bei gelinder Wärme einige Stunden unter häufigem Umschütteln stehen. Hierauf leitet man in die Flüssigkeit zur Ueberführung des freien Alkalis in unlösliches Kohlensäuresalz einen mässigen Strom von (durch Schwefelsäure) getrockneter Kohlensäure ein, bringt das Ganze auf ein Filterchen, wäscht das Unlösliche mit absolutem Weingeist aus und verdampft den alkoholischen Auszug, welcher nun eine verhältnissmässig reine Narceïnlösung darstellt, im Wasserbade. Zur Beseitigung von etwa vorhandenen in Wasser unlöslichen Stoffen (Fett und dergleichen) nimmt man den Verdampfungsrückstand wieder in warmem Wasser auf (weil Narceïn in kaltem Wasser schwer löslich ist), entfernt das ungelöst Bleibende

---

salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff keine Veränderung, abgesehen davon, dass, erwünschter Weise, die grüne Farbe, welche die Lösung bei einigem Stehen an der Luft regelmässig annimmt, verschwindet. Verdunstet man eine wässerige Lösung von Apomorphinhydrochlorat unter jeweiligem Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser, so bleibt das Salz fast farblos zurück. Die grüne Färbung scheint hiernach auf der Bildung eines Oxydationsproductes zu beruhen, das durch Schwefelwasserstoff wieder reducirt wird.

[1]) An dieser Stelle wird man bei dem Stas-Otto'schen Verfahren gegebenen Falles auch Berberin und Cytisin finden. Jenes kommt in verschiedenen Berberisarten und neben Hydrastin in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* vor. Das Cytisin ist das giftige Alkaloid des bekannten Goldregens (*Cytisus Laburnum*). Es wirkt ähnlich wie Strychnin auf Menschen. Berberin geht übrigens zum Theil auch schon aus alkalischer Lösung und zwar mit gelber Farbe in Aether (noch mehr in Chloroform) über.

durch ein kleines Filter, dampft das klare wässerige Filtrat im Wasserbade ein und nimmt den Rückstand wieder in Alkohol unter Erwärmen auf. Die alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten in der Regel das Narceïn in einem für die Anstellung der Reactionen hinreichend reinem Zustande. Sollte dieses nicht der Fall sein, so muss man die noch vorhandenen Verunreinigungen durch Wiederholung der beschriebenen Operationen möglichst zu entfernen suchen. Auf dieselbe Weise kann man auch das Curarin aus der Flüssigkeit M' isoliren. Man berücksichtige, dass Curarin in Wasser leicht löslich ist, dass man also dem beim Verdunsten des alkoholischen Auszuges bleibenden Rückstande das etwa darin vorhandene Curarin schon durch Behandeln mit kaltem Wasser entziehen kann. Die Leichtlöslichkeit des Curarins steht übrigens der Reindarstellung desselben sehr im Wege. Dass man nach Narceïn in der Flüssigkeit M' nur dann zu suchen braucht, wenn man dasselbe schon in dem Amylalkoholauszuge aus der Flüssigkeit M nachgewiesen hat, liegt auf der Hand.

Zur Bestätigung, dass das, was man auf die soeben angegebene Weise aus der Flüssigkeit M' isolirt hat, Narceïn ist, schreitet man wiederum zu den auf (S. 83) angegebenen Versuchen. Narceïn ist leicht (aus siedendem Wasser) in Krystallen zu erhalten, schmeckt schwach bitter, hinterher styptisch, und wird durch Jodwasser blau gefärbt. Seine Salzlösung giebt mit Kaliumzinkjodid einen allmählich blau werdenden Niederschlag. Erwärmt man eine nicht zu geringe Menge des Alkaloides in einem Schälchen mit concentrirtem Fröhde-schen Reagens, so färbt sich dasselbe roth und beim Erkalten vom Rande aus allmählich kornblumenblau u. s. w. Curarin wird wohl meistens nur als amorphe, sehr hygroskopische Masse resultiren. Es schmeckt stark bitter und ist durch sein (S. 71) angegebenes Verhalten gegen Schwefelsäure und chromsaures Kalium ausgezeichnet[1]). Ist genug Material vorhanden, so werden selbstverständlich noch andere bestätigende Versuche angestellt. Auch die Wirkung auf ein kleines Thier (Frosch) kann versucht werden.

Falls es auf dem oben angegebenen Wege nicht gelingen sollte, das Curarin in dem zur Anstellung der Reactionen erforderlichen Reinheitsgrade darzustellen, empfehle ich, das so weit möglich gereinigte Alkaloid nach dem Vorgange von Dragendorff schliesslich wiederholt mit kleinen Mengen von Chloroform zu behandeln. Die ersten Auszüge enthalten, neben kleinen Mengen von Curarin, die noch vorhandenen färbenden Stoffe, die späteren Auszüge ein verhältnissmässig reines Alkaloid. Der Verdampfungsrückstand der letzteren wird dann zu chemischen Reactionen, und der der ersten Auszüge zu physiologischen Versuchen benutzt.

---

[1]) Das Gelsemin soll sich gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat ähnlich wie Curarin und Strychnin verhalten.

Nach Pikrotoxin, Colchicin, Digitalin und Cantharidin hat man in dem (S. 123) mit *P* bezeichneten Aetherauszuge aus der sauren Flüssigkeit zu suchen, welche eventuell Alkaloidsalz enthält. Man erinnere sich, dass die Behandlung dieser sauren Flüssigkeit mit Aether zugleich die Entfernung färbender Stoffe bezweckt, berücksichtige, dass diese sich daher in dem Aetherauszuge finden [1]). Der beim Verdampfen dieses Auszuges bleibende Rückstand ist deshalb mehr oder weniger stark gefärbt. Es reagirt auch stets sauer (von Weinsäure, Milchsäure), wenn man nicht, wie es vorgeschrieben wurde, die saure Reaction der Flüssigkeit, vor dem Schütteln mit Aether, abgestumpft hat [2]). Man erinnere sich ferner, dass ich gerathen habe, die letzten Aetherauszüge aus der sauren Flüssigkeit für sich zu lassen, da sie fast frei sind von färbenden Stoffen; endlich, dass auch geringe Mengen von Papaverin, Veratrin und von Atropin in den Aether übergehen [3]).

Da Pikrotoxin sowohl, als Colchicin und Digitalin in heissem Wasser löslich sind, so behandelt man den Rückstand im Schälchen mit Wasser, unter Erwärmen, und trennt die Lösung von dem harzartigen Ungelösten. Gelbe Färbung der Lösung deutet hier schon auf Colchicin. Sollte die Lösung auffallend sauer reagiren, so ist es rathsam, die Säure durch einige Körnchen gefällten kohlensauren Calciums zu neutralisiren, sie einzudampfen, den Rückstand mit Aether auszuziehen, bis zur Erschöpfung, den Aetherauszug verdunsten zu lassen und den Rückstand in Wasser zu lösen, wobei das etwa vorhandene Veratrin zum grössten Theile zurückbleiben wird.

Man ermittelt nun den Geschmack der Lösung, eventuell, nachdem sie durch Verdunsten concentrirt ist. Pikrotoxinlösung schmeckt stark bitter. Digitalinlösung schmeckt kratzend, ekelhaft.

Einen Tropfen der Lösung prüft man mit Gerbstofflösung; Colchicin und Digitalin (dies, wenn die Lösung nicht zu verdünnt) werden

---

[1]) Bei Gegenwart von Apomorphin kann auch, worauf hier nochmals aufmerksam gemacht werden soll, das mehrfach erwähnte Zersetzungsproduct dieser Base in den Aetherauszug eingehen und wird diesen dann röthlich oder violett färben (S. 78). Ebenso können, auch das mag wiederholt hervorgehoben werden, Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid und wohl auch freie arsenige Säure aus der sauren Lösung in den Aether wandern.

[2]) Dass aus einer nur schwach sauer reagirenden Flüssigkeit keine Säure (Weinsäure) in den Aether übergeht, muss darin begründet sein, dass eine solche nicht freie Säure, sondern saures Salz enthält, welches keine Säure an den Aether abgiebt. Oxalsäure lasse ich nicht mehr zum Ansäuern verwenden, weil sie auch als saures Salz in Aether eingeht.

[3]) Reagirt die Alkaloidsalzlösung stark sauer, so gehen höchstens kaum nachweisbare Spuren von Veratrinsalz in den Aether über. Dass Spuren von Atropinsalz in den Aether übergehen, beruht darauf, dass der Aether beim Schütteln mit der sauren Lösung wasserhaltig wird und so die Fähigkeit erhält, von dem Salze kleine Mengen aufzunehmen. Wird der atropinhaltige Aether 1 bis 2 Male mit Wasser geschüttelt, so wird das Alkaloidsalz dem Aether wieder entzogen.

dadurch gefällt, Pikrotoxin nicht. Colchicin wird auch durch Jodlösung und Goldlösung gefällt, die beide weder auf Digitalin, noch auf Pikrotoxin wirken. Man denke an die Spuren Papaverin, Atropin und Veratrin.

Auf den Verdampfrückstand von einigen Tropfen der Lösung lässt man concentrirte Salpetersäure fliessen; die für Colchicin charakteristische violette Färbung lässt sich erkennen, selbst wenn der Rückstand extractartig, braun sein sollte; dann verdünnt man und macht mit Alkalilauge alkalisch, wodurch die rothgelbe Färbung zum Vorschein kommt (S. 69).

Den Verdampfrückstand von einigen Tropfen der Lösung löst man in concentrirter Schwefelsäure, und diese Lösung rührt man mit einem in Bromwasser getauchten Glasstabe um. Digitalin giebt die charakteristische röthliche Färbung (S. 97). Die späteren Aetherauszüge aus der sauren Flüssigkeit, für sich verdampft, liefern eventuell Colchicin und Digitalin sehr rein für die Versuche (s. o.).

Es ist aber auch ein Leichtes, das Colchicin von den fremden Beimengungen zu befreien. Zu dem Zwecke nimmt man nach Dannenberg das unreine Alkaloid in Wasser auf, filtrirt, wenn nöthig, die Lösung durch ein kleinstes Filter, fällt das Filtrat mit Gerbsäure, zersetzt den Niederschlag, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, durch feuchtes Bleioxydhydrat [1]), worauf man der Masse durch Alkohol, Aether, oder noch besser durch Chloroform, das reine Alkaloid entzieht. Man berücksichtige, dass im normalen Biere ein nicht giftiger, alkaloidischer, wahrscheinlich peptonartiger Stoff enthalten ist, der gegen concentrirte Salpetersäure sich ähnlich wie Colchicin verhält (S. 70). Das nach dem eben erörterten Verfahren gereinigte Alkaloid aus Bier liefert jedoch mit Salpetersäure die für Colchicin charakteristische Reaction nicht mehr (Dannenberg [2]).

Pikrotoxin muss man krystallisirt zu erhalten suchen; die langen,

---

[1]) D. i. der aus der Lösung eines Bleisalzes durch Ammoniak erhaltene, gut ausgewaschene Niederschlag. Auch Bleioxyd kann verwandt werden.

[2]) Da Chloroform ein weit besseres Lösungsmittel für Colchicin ist als Aether, zudem der weinsauren Lösung (S. 69) nicht so viel fremde Stoffe als dieser entzieht, so dürfte es sich empfehlen, wenn Anzeichen für die Gegenwart dieses Alkaloides in dem Verdunstungsrückstande aus *P* (S. 123) vorliegen, den etwa noch in der weinsauren Lösung befindlichen Rest des Alkaloids mit Chloroform auszuschütteln und auch den etwa noch vorhandenen Rest von Colchicin aus der ätherischen Ausschüttelung, nach der Auflösung in Wasser, in Chloroform aufzunehmen. Wenn nun aber auch der Verdunstungsrückstand dieser Chloroformausschüttelungen die Salpetersäurereaction ganz rein giebt, so versäume man dennoch nicht, mit demselben die Reinigung mit Gerbstoff u. s. w. vorzunehmen, um dem Einwand auf Bieralkaloid zu begegnen. Nach Hertel soll das Colchicin, namentlich bei unzweckmässiger Aufbewahrung, zum Theil in Verbindungen übergehen, welche in Wasser und verdünntem Weingeist unlöslich sind und demnach bei Extraction eines Untersuchungsobjectes mit verdünntem Weingeist leicht übersehen werden können. Es wird deshalb bei auf Colchicin gerichteten Untersuchungen empfohlen, das Object, nachdem es in üblicher Weise behandelt worden ist, nochmals mit absolutem Alkohol zu extrahiren.

seidenglänzenden, von einem Punkte strahlig ausgehenden Krystalle, mit denen sich ein Uhrglas überzieht, auf welchem eine weingeistige oder wässerige Lösung von Pikrotoxin langsam verdunstet, sind höchst charakteristisch. Auch beim Verdunsten eines Tropfens der Lösung auf einem Objectglase entstehen sie und sind dann unter dem Mikroskope leicht zu erkennen.

Leider geben nur sehr reine Lösungen diese charakteristische Krystallisation. Eine solche Lösung wird oft auf folgende Weise erhalten. Man verdampft die wässerige Lösung, zieht den Rückstand mit Aether in gelinder Wärme aus, lässt den abgegossenen Auszug in einem Uhrglase verdunsten, löst den Rückstand, im Glase, in Weingeist, in gelinder Wärme und stellt die entstehende Lösung zum freiwilligen Verdunsten hin. Das Uhrglas erscheint dann ausgekleidet mit den zarten Pikrotoxinkrystallen.

Sollte die wässerige Lösung sehr gefärbt sein, so giebt man ihr vorsichtig eine Lösung von essigsaurem Blei hinzu, so lange Fällung entsteht, filtrirt, beseitigt aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdampft das Filtrat oder schüttelt es mit Aether. Auf diese Weise ist es mir auch gelungen, sehr reines Digitalin für die Digitalinreaction zu erhalten.

Mit den Krystallen oder mit einem möglichst reinen Verdampfrückstand werden die (S. 99) angeführten Versuche angestellt. Man macht namentlich eine wässerige Lösung durch einen oder einige Tropfen Natronlauge alkalisch, fügt einen oder ein paar Tropfen Fehling'sche Flüssigkeit hinzu und erhitzt; Pikrotoxin bewirkt die Ausscheidung von gelbem oder rothgelbem Kupferoxydul. Bei sehr geringer Menge tritt nur gelbliche Trübung ein [1]).

Ferner kann in dem Rückstande der Aetherausschüttelung aus saurer Lösung Papaverin enthalten sein, welches, ähnlich dem Colchicin, einer solchen Lösung durch Aether, aber in weit kleinerer Menge als jenes entzogen wird [2]). Es ist in kaltem Wasser fast un-

---

[1]) Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, dass auch Caffeïn, das Alkaloid des Thees und Kaffees, auf welches man bei Untersuchung von Absuden dieser Genussmittel, oder solche enthaltendem Mageninhalt stossen kann, aus saurer Lösung in Aether (auch in Benzol und Chloroform) übergeht. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und ist leicht daran zu erkennen, dass es, mit etwas Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelt, eine Lösung giebt, die einen gelbrothen, beim Uebergiessen mit Ammoniak prachtvoll murexidroth (purpurfarben) werdenden Rückstand hinterlässt. Ebenso geht das häufig als Medikament angewandte Chinin aus alkalischer Lösung in Aether ein. Die Lösung des schwefelsauren Chinins fluorescirt blau und wird, mit Chlorwasser und Ammoniak vermischt, smaragdgrün gefärbt.

[2]) Die auf S. 84 in Anm. 1 hinsichtlich der Menge des aus saurer Lösung in Aether eingehenden Alkaloids gemachten Angaben treffen nicht zu, da sie — wie sich leider erst nach dem Drucke des betreffenden Bogens herausgestellt hat — auf Versuchen fussen, die mit einem sehr unreinen, damals von Gehe bezogenen Papaverin gemacht wurden. Neue, mit reinem Merck'schen Alkaloide angestellte Versuche

löslich, krystallisirt leicht und giebt mit concentrirter Schwefelsäure meistens schon in der Kälte eine blauviolette Lösung (S. 85).

Endlich geht auch Cantharidin, wie oben gesagt, bei der Behandlung der sauren, eventuell Alkaloidsalz enthaltenden Flüssigkeit mit Aether in diesen ein und bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung neben Fett, färbenden Stoffen u. s. w. zurück [1]). Ob der Verdunstungsrückstand Cantharidin enthält, zeigt am besten ein physiologischer Versuch. Um diesen anzustellen, wird ein kleines Theilchen des Rückstandes in Provenceröl unter Erwärmen aufgenommen, mit der Lösung ein Bäuschchen Charpie getränkt und dieses auf dem Arme oder der Brust mittelst Streifen von Heftpflaster befestigt. Tritt Röthung der Haut oder Blasenbildung ein, so ist Cantharidin vorhanden. Man sorge dafür, dass die Charpie fest aufliegt. Um das Cantharidin aus dem Verdampfungsrückstande des Aethers zu isoliren, verfährt man auf folgende Weise. Man übergiesst denselben mit Wasser, neutralisirt eventuell vorhandene Säure durch kohlensaures Calcium und schüttelt die Flüssigkeit mit Chloroform wiederholt bis zur Erschöpfung. In dieses geht das Cantharidin, neben Fett und anderen etwa vorhandenen, in Chloroform löslichen Stoffen, ein. Nunmehr schüttelt man die von der wässerigen Flüssigkeit getrennten und vereinigten Chloroformauszüge tüchtig mit kalihaltigem Wasser durch, wodurch das Cantharidin in die alkalische wässerige Flüssigkeit übergeführt wird, während Fettstoffe u. s. w. in dem Chloroform gelöst bleiben (S. 100). Wird die alkalische Flüssigkeit von der Chloroformlösung getrennt, mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Chloroform geschüttelt, so erhält man eine reine Lösung von Cantharidin in Chloroform, aus welcher, nachdem man sie, um etwa anhängende Säure zu entfernen, wiederholt mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt hat, das Cantharidin beim Verdunsten auf einem Uhrschälchen in kleinen Krystallen oder in Form eines eisblumenähnlichen Anfluges zurückbleibt [2]). Auch aus einer ätherischen Lösung kann das Cantha-

---

bewiesen bestimmt, dass dasselbe nur in ganz geringen Mengen aus weinsaurer Lösung von Aether aufgenommen wird. Auch aus alkalischer Lösung nimmt übrigens der Aether das Alkaloid nicht eben leicht auf. Was Aether der sauren Lösung entzieht, ist die freie Base, kein Tartrat.

[1]) Aus einer mit Kali völlig neutralisirten oder übersättigten Lösung nimmt Aether kein Cantharidin auf, da eine solche Lösung das Cantharidin als salzartige Verbindung enthält und diese in Aether (auch Chloroform) unlöslich ist. Deshalb muss die mit Aether zu behandelnde Flüssigkeit noch durchaus sauer bleiben, wenn ihr der Aether das Cantharidin entziehen soll. Eine Lösung von Cantharidin in einer Lösung von Natriumcarbonat enthält, beiläufig gesagt, das Cantharidin nicht als Salz, denn es lässt sich aus derselben das Cantharidin mit Aether ausschütteln.

[2]) Da Cantharidin mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so wird bei einem Gehalte der Objecte an Cantharidin eine kleine Menge desselben, bei der Prüfung auf Phosphor und Blausäure, aus der sauren Flüssigkeit in das Destillat (event. neben Phosphor und Blausäure) übergehen. Diese kann dem Destillate durch Schütteln mit

ridin leicht in Krystallen erhalten werden. Zur weiteren Constatirung des Cantharidins dienen die (S. 100) angegebenen Versuche. Es mag hier, zum Ueberfluss, noch einmal daran erinnert werden, dass Cantharidin mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide keine Reactionen giebt [1]).

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren zur Auffindung der Alkaloide hat in meinem Laboratorio stets befriedigende Resultate ergeben. Da jeder Praktikant, welcher später in die Lage kommen kann, gerichtlich-chemische Untersuchungen auszuführen, in solchen Untersuchungen geübt wird, so ist es vielfach angewandt worden zur Untersuchung von Speisen, denen sehr kleine Mengen von Alkaloid oder alkaloidhaltigen Substanzen, bisweilen von mehreren Alkaloiden, beigemengt waren. Auch das Digitalin hat sich an dem fraglichen Orte mit aller Sicherheit nachweisen lassen. Colchicin, Cantharidin und selbst Aconitin sind ebenfalls unzweifelhaft erkannt worden [2]). Die

---

Chloroform entzogen werden. Für den wohl kaum denkbaren Fall, dass alle drei Stoffe gleichzeitig in dem Destillate enthalten wären, kann eine Trennung derselben auf folgende Weise bewerkstelligt werden. Man schüttelt das Destillat zunächst mit Schwefelkohlenstoff, welcher nur den Phosphor, und dann mit Chloroform, welches das Cantharidin aufnimmt. Die rückständige Flüssigkeit enthält die Blausäure und phosphorige Säure. Ich will hier auch darauf aufmerksam machen, dass sich aus einer wässerigen Atropinsalzlösung, beim Kochen, Spuren von Atropin verflüchtigen. Deshalb kann bei der Prüfung atropinhaltiger Objecte auf Phosphor u. s. w. auch etwas von diesem Alkaloide in das Destillat gelangen.

[1]) In die Aetherausschüttelung aus saurer Lösung geben auch ein Antifibrin (Acetanilid) und Antipyrin, leicht krystallisirende Verbindungen, die jetzt häufig als Medicamente gebraucht werden. Antifibrin löst sich erst in etwa 200 Thln. kalten Wassers und giebt mit Natronlauge und Chloroform die Hofmann'sche (Isonitril-) Reaction (S. 42); mit einer gleichen Menge Natriumnitrat verrieben und auf concentrirte Schwefelsäure gestreut, liefert es eine feurigrothe Lösung, und mit Vanadinschwefelsäure färbt es sich carmoisinroth, dann braun. Das in Wasser leicht lösliche Antipyrin löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auf, die Lösung wird auf Zusatz einer geringen Menge Natriumnitrat gelb bis röthlich und in Mischung mit Zucker gelb. Gerbstofflösung fällt die wässerige Lösung des Antipyrins stark weiss. Setzt man zu 2 ccm einer wässerigen Antipyrinlösung (1 : 100) zwei Tropfen rauchender Salpetersäure, so färbt sie sich grün und auf Zusatz eines weiteren Tropfens der Säure, nachdem man zuvor zum Sieden erhitzte, roth. Eisenchlorid ruft noch in sehr verdünnten Antipyrinlösungen (1 : 100 000) eine tiefrothe, auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure in Gelb übergehende Färbung hervor.

[2]) Bei der Verarbeitung einer Speise, welcher 30 g Vinum Colchici beigemengt waren, resultirte an der betreffenden Stelle ein braunes Extract, das sich mit gelber Farbe in Wasser löste, und das mit Salpetersäure und Alkalilauge die Colchicinreaction vollkommen deutlich gab. Es wurde Material für wohl zehn Versuche erhalten (Herbst). — Aus einer Speise, welcher eine zerkleinerte Aconitknolle (3 g) beigemengt war, erhielt Lages sehr reines Aconitin, durch Phosphorsäure sicher zu erkennen. — Speisen mit 0,12 Krähenaugenpulver oder 1 mg Strychnin versetzt, gaben Material genug für verschiedene Strychninreactionen. Speisen, welche mit je 0,1 g *Extractum Strychni spirituosum* und *Extractum Opii* versetzt waren, lieferten hinreichendes Material für den Nachweis resp. des Strychnins und Brucins, Morphins und Narkotins. — In einem Infusum aus 0,2 g *Herba Digitalis* wurde

meiste Mühe hat die Auffindung des Physostigmins, Pikrotoxins und Curarins gemacht; sie gelingt uns jetzt ebenfalls in befriedigender Weise [1]).

von Beckurts das Digitalin mit aller Sicherheit nachgewiesen. Ist die Lösung des letzteren in Schwefelsäure sehr braun, auch wenn man viel Schwefelsäure genommen hat, so vertheilt man jene in zwei Schälchen und macht den Versuch mit Bromwasser in dem einen. Das andere dient zur Vergleichung der Farbe. Oder man giesst reine Schwefelsäure in ein Schälchen und rührt diese mit dem in Bromwasser getauchten Glasstäbchen um, dann giebt man vorsichtig nach und nach von der braunen Lösung zu. Die röthliche Färbung zeigt sich dann ganz deutlich. — Auch Cantharidin haben wir aus mit wenig Cantharidinpulver versetzten Speisen ganz sicher abscheiden können. — Eine interessante Beobachtung, welche von J. Otto gemacht worden ist, will ich hier noch mittheilen. Einem Apotheker, der sein Staatsexamen machte, war Kartoffelbrei zur gerichtlichen Untersuchung gegeben. Dem Breie war kein Gift beigemischt worden. Bei der Prüfung auf Alkaloide lieferte der Aetherauszug aus der alkalischen Flüssigkeit eine Spur Rückstand, der mit Schwefelsäure übergossen, beim mehrstündigen Stehen, diese sehr schön violett färbte. Dies ist die Solanidinreaction; der Brei enthielt sicher eine Spur Solanin, das bei der Verarbeitung in Solanidin umgewandelt wurde. Der Versuch, mit Kartoffeln wiederholt, ergab ganz dasselbe Resultat. Ich erinnere daran, dass es Frühjahr war, wo die Kartoffeln schon keimten. — Im Arbeitshause zu Greifswald erkrankten einst 30 Personen nach dem Genusse von Kartoffelbrei. Grohé hat das Alkaloid in den Kartoffeln nachgewiesen. Am schönsten erhält man beiläufig die Solanidinreaction, wenn man verdünnte Schwefelsäure sehr vorsichtig über dem Alkaloide abraucht. Die Flüssigkeit färbt sich dann schwach roth, später purpurfarben, schliesslich braunroth. Bei der Leichtigkeit, mit welcher Solanin durch Säuren in Solanidin (und Traubenzucker) umgewandelt wird, ist wohl kaum anzunehmen, dass man bei einer gerichtlichen Untersuchung auf Alkaloide nach dem erwähnten Verfahren auf unverändertes Solanin stossen wird. Dieses geht aus saurer Lösung nicht, aus alkalischer Lösung kaum in Spuren in Aether, aber leicht aus der einen, wie aus der anderen Lösung in Amylalkohol über. Es wird eventuell also da auftreten, wo Morphin, Apomorphin und Narceïn auftreten. Da Solanin auch aus saurer Lösung in Amylalkohol übergeht, Morphin, Apomorphin und Narceïn nicht, so kann durch Amylalkohol in saurer Lösung eine Trennung des Solanins von den letzteren leicht bewerkstelligt werden. Solanin verhält sich gegen Schwefelsäure wie Solanidin. Solanidin geht aus alkalischer Lösung leicht in Aether über. Die Lösungen von Solanin, auch Solanidin, in Aether, Weingeist, Amylalkohol haben grosse Neigung zu gelatiniren. — Speisen aus Fleisch und Kartoffeln lassen sich beiläufig sehr leicht untersuchen; am mühsamsten zu verarbeiten sind Speisen aus grünen Gemüsen.

[1]) Schmidt (Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVII, S. 334) vermochte das Pikrotoxin in einer Flasche Bier zu finden, dem eine Abkochung von 10 bis 12 g Kokkelskörner zugesetzt war, oder das mit dieser Menge der giftigen Früchte gekocht war. Unmöglich kann ein Sachverständiger wirklich glauben, dass Bier vorkomme, gebraut aus einer Würze, der auf 50 Flaschen $1/2$ kg Kokkelskörner zugegeben worden. Dass es keine Kunst ist, solche Mengen von Pikrotoxin nachzuweisen, versteht sich von selbst. Herbst erhielt nach unserem Verfahren aus einem Biere, welchem auf die Flaschen eine Abkochung von 10 g (36 Stück) Kokkelskörnern beigemischt war, soviel Pikrotoxin, dass die Krystalle ein vierzölliges Uhrglas überzogen. Aus einer halben Flasche Bier, die mit einem Auszuge von 1 g (4 Stück) Kokkelskörnern versetzt war, resultirten Krystalle, die ein gewöhnliches Uhrglas ganz überzogen. Bei Gegenwart von salpetersaurem Silber soll sich nach der Behauptung eines meiner Praktikanten Pikrotoxin in Speisegemischen nicht nachweisen lassen — was ich hier mit allem Vorbehalte beiläufig erwähne. Ich habe oben, S. 130

Ich will schliesslich übersichtlich zusammenstellen, wo sich bei dem im Vorstehenden beschriebenen Gange der Untersuchung, die verschiedenen Alkaloide, sowie Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin, finden und wie sie erkannt werden.

I. Aus der weinsauren wässerigen Lösung in Aether übergehend: Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin (kleine Mengen von Papaverin und Spuren von Veratrin und Atropin, sowie von Zersetzungsproducten des Apomorphins).

Der Wasserauszug des Rückstandes vom Verdampfen des Aetherauszuges ist gelb, wird durch Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid, Goldlösung u. s. w. gefällt: Colchicin. Charakteristische Reaction mit concentrirter Salpetersäure und Alkalilauge (violette, dann orangegelbe Färbung).

Der fragliche Wasserauszug, nicht gelb, schäumt, wird concentrirt nur durch Gerbstoff gefällt: Digitalin; Geruch beim Erhitzen des Auszuges, namentlich bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Charakteristische Reaction mit concentrirter Schwefelsäure und Bromwasser (violettröthliche Färbung). Verlangsamt die Herzthätigkeit.

Der fragliche Wasserauszug auch nicht durch Gerbstoff gefällt; bitterer Geschmack: Pikrotoxin. Krystallisirt zu erhalten; Reductionsprobe mit Fehling'scher Flüssigkeit.

Der Oelauszug vom Verdampfen des Aetherauszuges wirkt blasenziehend: Cantharidin. Krystallisirt zu erhalten. Giebt die allgemeinen Reactionen auf Alkaloide nicht.

II. Aus der durch Natronlauge alkalisch gemachten wässerigen Lösung in Aether übergehend: Nicotin, Coniin, Veratrin, Narkotin, Thebaïn, Codeïn, Papaverin, Pilocarpin, Brucin, Strychnin, Aconitin, Cocaïn, Delphinin, Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin (Hyoscin), Homatropin, Emetin, Physostigmin, auch Reste von Colchicin und Digitalin, sowie Zersetzungsproducte des Apomorphins.

Flüssig: Nicotin und Coniin.

---

gesagt, dass sich bei gerichtlichen Untersuchungen das Atropin wohl selten durch den Geruch werde erkennen lassen, den es beim Behandeln mit Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon oder anderen Oxydantien entwickelt. Es sind nun in meinem Laboratorio Speisen verarbeitet worden, denen *Radix Belladonnae* und *Semen Stramonii* zugesetzt war, und in beiden Fällen gab das abgeschiedene Alkaloid den fraglichen Duft. Es waren allerdings 15 g *Radix Belladonnae* und 15 g *Semen Stramonii* genommen, die Versuche auch nur angestellt worden, um zu sehen, ob das Alkaloid sich unverändert erhalte. Man muss molybdänsaures Ammon in reichlicher Menge anwenden, um das Auftreten von schwefliger Säure zu verhindern, wozu die Verunreinigungen des Alkaloids Veranlassung geben, und man muss stark erhitzen. Das im Schälchen festsitzende Alkaloid wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und diese Lösung wurde dem erhitzten Gemische aus Schwefelsäure und aus molybdänsaurem Ammon zugesetzt.

Prüfung mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide.

Verschiedener Geruch; Nicotin weit löslicher in Wasser, als Coniin; giebt in ätherischer Lösung mit Jod lange Nadeln. Das salzsaure Salz ist amorph, die verdünnte Lösung desselben wird durch Platinchlorid, Goldchlorid, Gerbstoff gefällt. Die Coniinlösung trübt sich beim Erwärmen. Das salzsaure Salz krystallisirt und ist doppeltbrechend; die wässerige, verdünnte Lösung wird durch Goldchlorid, Platinchlorid, Gerbstoff nicht gefällt.

Starr: die Uebrigen.

Prüfung mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide in möglichst neutraler Salzlösung.

Charakteristische Reactionen.

Veratrin, concentrirte Schwefelsäure löst gelb, beim Erwärmen tiefroth werdend.

Narkotin, concentrirte Schwefelsäure löst farblos, die Lösung wird bald gelb und durch eine Spur Salpetersäure blutroth. Aus seiner Salzlösung durch Ammoniak fällbar.

Thebaïn, concentrirte Schwefelsäure löst sofort tief blutroth. Aus seiner Salzlösung durch Ammoniak fällbar.

Codeïn, concentrirte Schwefelsäure löst farblos, beim Erwärmen für sich schwach blau, beim Erwärmen unter Zusatz von sehr wenig Eisenchlorid tief blau werdend. Mit Zucker und Schwefelsäure sich purpurroth färbend. In Wasser löslich. Aus seiner verdünnten Salzlösung durch Ammoniak nicht fällbar.

Papaverin (reines), concentrirte Schwefelsäure löst farblos oder schwach gelb, beim Erwärmen dunkel violett. Fröhde's Reagens löst grün, beim Erwärmen kirschroth. Unreines (rhoeadinhaltiges?) Papaverin wird von concentrirter Schwefelsäure sofort mit blauvioletter oder blauer Färbung gelöst.

Pilocarpin, firnissartige Masse; concentrirte Schwefelsäure löst farblos; die Lösung wird durch ein Körnchen Kaliumdichromat bräunlichgrün, dann grün.

Brucin, concentrirte Salpetersäure löst roth, dann orange und gelb. Die Lösung wird nach dem Erwärmen mit Zinnchlorür violett.

Strychnin, concentrirte Schwefelsäure löst farblos, die Lösung wird durch chromsaures Kalium prachtvoll violett. Erzeugt Tetanus.

Aconitin, die Lösung in Phosphorsäure wird beim Verdampfen, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure in 2 bis 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur violettroth.

Cocaïn, die Lösung in Chlorwasser wird durch Palladiumchlorür zinnoberroth gefällt.

Delphinin, ähnlich wie Aconitin mit Phosphorsäure, giebt aber auch die Digitalinreaction mit Schwefelsäure und Bromwasser.

Atropin, pupillenerweiternde Wirkung; giebt mit concentrirter Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon Blumengeruch. Der beim Verdunsten der Lösung in rauchender Salpetersäure bleibende Rückstand wird durch alkoholische Kalilauge prachtvoll violett, dann kirschroth. Das Golddoppelsalz krystallisirt schwer aus heiss gesättigter Lösung, schmilzt beim Erhitzen unter Wasser und wird durch Licht und Wärme leicht reducirt.

Hyoscyamin, dem Atropin sich chemisch und physiologisch sehr ähnlich verhaltend. Das Golddoppelsalz krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung sofort, wird durch Licht und Wärme nicht reducirt und schmilzt unter kochendem Wasser nicht.

Scopolamin (Hyoscin), Homatropin, chemisch und physiologisch ähnlich dem Atropin und Hyoscyamin. Schwer krystallisirbar, meistens firnissähnliche Massen bildend.

Physostigmin, pupillenverengernde Wirkung. Die wässerige Lösung wird durch Chlorkalklösung röthlich gefärbt.

Emetin, wirkt brechenerregend. Fröhde's Reagenz färbt tief chocoladenbraun, nach schnellem Zusatz von Salzsäure tief blau, bald grün.

Colchicin, (gelb) wie oben.

Digitalin, wie oben.

III. Aus der alkalischen wässerigen, durch Zusatz von Salmiak ammoniakalisch gemachten Lösung in Aether mit röthlicher oder violetter Farbe übergehend: Apomorphin (Spuren von Morphin).

Apomorphin, die Lösung in Schwefelsäure wird sofort nach der Darstellung durch Salpetersäure blutroth gefärbt; giebt ohne vorherige Behandlung mit Salzsäure und Schwefelsäure die Pellagri'sche Reaction.

IV. Aus der ammoniakalischen wässerigen Lösung in Amylalkohol übergehend: Morphin und Narceïn.

Probe der alkalischen Flüssigkeit ansäuern und mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und Jodsäure schütteln. Rothfärbung: Morphin.

Behandeln der alkalischen Flüssigkeit mit Amylalkohol in der Wärme. Der Verdampfungsrückstand wie die alkalische Flüssigkeit geprüft. Die Lösung desselben in Schwefelsäure wird nach dem Erwärmen durch eine Spur Salpetersäure intensiv roth, seine neutrale Lösung in salzsäurehaltigem Wasser durch wenig Eisenchlorid blau. Nach dem

Behandeln mit Salzsäure und Schwefelsäure in der Wärme giebt der Rückstand die Pellagri'sche Reaction.

Narceïn, der Verdampfungsrückstand wird mit Jodwasser blau, seine wässerige Lösung giebt mit Kaliumzinkjodid weisse, bald blau werdende Krystalle.

V. In der alkalischen wässerigen Lösung zurückbleibend: Curarin und Narceïn (Rest).

Abscheidung der Alkaloide durch Ausziehen des Rückstandes, welcher beim Eindampfen der zuvor mit Kohlensäure behandelten Lösung bleibt, mit Alkohol und Chloroform.

Curarin, in Schwefelsäure mit blassvioletter Färbung löslich, gegen Schwefelsäure und chromsaures Kalium sich ähnlich wie Strychnin verhaltend. Lähmt alle willkürlichen Bewegungen, nicht die Bewegungen des Herzens und des Darmes.

Narceïn, wie oben.

Diese übersichtliche Darstellung des Ganges der Untersuchung veranlasst mich, nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass man, seltene Ausnahmen abgerechnet, bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung nicht verschiedene unserer Gifte von einander zu trennen hat, sondern dass fast immer nur ein einziges Gift vorkommt. Die Behandlung der sauren Flüssigkeit mit Aether ist des Pikrotoxins und Cantharidins halber nöthig, und man muss begreiflich wissen, dass hier auch Colchicin und Digitalin in den Aether eingehen. Der Rückstand vom Verdampfen des Aetherauszuges kann entweder Pikrotoxin, oder Colchicin, oder Digitalin, oder Cantharidin enthalten, aber nie werden sich alle vier dieser Gifte vorfinden, oder auch nur drei oder zwei.

Da Morphin nicht mit Sicherheit aus der alkalischen Flüssigkeit in Aether übergeführt werden kann, so ist es zweckmässig, so zu operiren, wie ich es angegeben, abgesehen davon, dass es neben Strychnin vorhanden sein kann (S. 90), und dass die Behandlung der alkalischen Flüssigkeit auch zur Extraction des Narceïns erforderlich ist. Bei einer Vergiftung mit Krähenaugen werden Strychnin und Brucin an derselben Stelle auftreten, aber es ist möglich in einem Gemische beider jedes einzelne Alkaloid mit der grössten Sicherheit nachzuweisen. Ausserdem können dieselben in für den Zweck genügender Weise von einander getrennt werden (S. 93). Bei einer Vergiftung mit Opium wird man wohl in den meisten Fällen nur auf Morphin und Narkotin stossen, welche bei der Untersuchung an verschiedenen Stellen auftreten. Sollten, neben Narkotin, Codeïn und Thebaïn durch Aether der alkalischen Flüssigkeit entzogen werden, so kann man dieselben auf folgende Weise trennen und nachweisen. Man löst den Alkaloidrückstand, welcher beim Verdunsten des ätherischen Auszugs bleibt, in schwefelsäurehaltigem Wasser und versetzt ihn nach dem Filtriren mit überschüssigem Ammoniak, wodurch Thebaïn und Narkotin gefällt

werden. Der getrocknete Niederschlag muss, wenn Thebaïn vorhanden ist, beim Lösen in kalter concentrirter Schwefelsäure, blutroth werden, wenn er aber Narkotin enthält, in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst, beim Erwärmen allmählich violette Lösung geben (S. 80). Dem ammoniakalischen Filtrate entzieht Aether das Codeïn. Der Verdampfungsrückstand des Aethers giebt die für dieses Alkaloid charakteristischen Reactionen (S. 81). Kommt in den Objecten neben Morphin Narceïn vor, so geht ein Theil desselben mit dem Morphin in den Amylalkohol ein. Beide Alkaloide lassen sich leicht neben einander nachweisen (S. 133 u. f.), können aber auch durch Ausschütteln ihrer alkalischen Salzlösung mit Chloroform, welcher namentlich das Narceïn, vom Morphin nur Spuren aufnimmt, oder durch Behandeln mit Wasser (S. 135) von einander getrennt werden.

Hat man nach unserem Gange der Untersuchung das Gift erst erkannt, so bearbeitet man die mit Aether behandelten Flüssigkeiten noch weiter, um Reste des Giftes zu erhalten, da der Aether viele Alkaloide äusserst schwierig den Flüssigkeiten vollständig entzieht. Auch Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol können mit Vortheil für einige Alkaloide zur Verwendung kommen. So lässt sich z. B. das Strychnin seiner alkalischen Lösung viel leichter durch Benzol, als durch Aether entziehen. Ebenso lassen sich Digitalin und Colchicin aus saurer Lösung leichter durch Chloroform als durch Aether aufnehmen [1]).

Der Sachverständige, der — um auch dieses noch einmal zu wiederholen — bei Untersuchungen auf Alkaloide es als seine unabweisbare Aufgabe betrachten muss, reine chemische Individuen darzustellen und auf ihre charakteristischen Merkmale zu prüfen, wenn anders er unliebsamen Verwechselungen vorbeugen und nicht verhängnissvolle Urtheile heraufbeschwören will, wird begreiflich im Stande sein, das mitgetheilte Verfahren in speciellen Fällen abzuändern, zu verbessern oder zu vereinfachen. Bei der S. 48 erwähnten Vergiftung mit *Tinct. Colchici* zog Wittstock den Mageninhalt mit Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure aus, verdunstete den Auszug bei 30° C. bis zur Consistenz eines dünnen Syrups, behandelte den Rückstand mit Wasser, filtrirte die Lösung von dem reichlich abgesonderten Fette und ver-

---

[1]) In Anbetracht dessen, dass das Lösungsvermögen des Aethers für Alkaloide das allgemeinste ist, und dass dieser auch die Trennung der Alkaloide in einzelne Gruppen viel sicherer ermöglicht, als irgend eine der anderen oben genannten Flüssigkeiten, welche nicht selten, wie z. B. Chloroform, die eine Alkaloidgruppe in höherem Grade mit Alkaloiden einer anderen Gruppe verunreinigen, als dieses bei Anwendung von Aether der Fall ist, scheint mir der letztere immer noch die geeignetste Ausschüttelungsflüssigkeit zu sein, mindestens für einen ersten „orientirenden" Versuch. Dadurch, dass ich bei den einzelnen Alkaloiden deren Löslichkeit in den verschiedenen in Betracht kommenden Flüssigkeiten erwähnte, wird man übrigens leicht im Stande sein, eventuell das geeignetere Ausschüttelungsmittel zu wählen.

dampfte dann wiederum zur Syrupsconsistenz. Der Rückstand wurde nun in Wasser gelöst, *Magnesia usta* zugesetzt, um das Alkaloid frei zu machen, und dies dann durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der Aetherlösung blieb ein Rückstand, der bitter schmeckte, und dessen Lösung in angesäuertem Wasser durch Gerbstoff weiss, durch Platinchlorid gelb, durch Jodtinctur kermesbraun gefällt wurde. Auf ähnliche Weise wurde das Alkaloid aus *Tinct. Colchici* dargestellt.

Wenn unmittelbar ein flüchtiges Alkaloid nachzuweisen ist, kann der von Stas empfohlene Weg etwas abgeändert werden. Man zieht mit Weingeist und Weinsäure oder Oxalsäure aus, verdampft den Auszug, filtrirt die rückständige, wässerige Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Stoffen und destillirt dieselbe, nachdem sie durch Natronlauge alkalisch gemacht. In dem Destillate befindet sich das Alkaloid. Es kann daraus durch Schütteln mit Aether ausgezogen und durch Verdunsten der Aetherlösung erhalten werden; oder man neutralisirt das Destillat mit Oxalsäure, verdampft, um zu concentriren, und schüttelt den Rückstand mit Natronlauge und Aether, um das Alkaloid frei zu machen und in Aether überzuführen. Auf diese Weise wurde das Nicotin von Lehmann bei der Vergiftung mit Tabakssauce (S. 49) abgeschieden, und in meinem Laboratorium ist es so öfters aus einer Cigarre dargestellt worden. Dass man statt des Aethers sich mit vorzüglichem Erfolge auch des Petroleumäthers zur Aufnahme resp. Reinigung des Nicotins und Coniins bedienen kann, habe ich schon oben (S. 126) gesagt.

Auf die Eigenschaft der Thierkohle, Alkaloide aus Lösungen aufzunehmen, haben Graham und Hofmann ein Verfahren gegründet, aus absichtlich mit Strychnin versetztem Biere das Strychnin abzuscheiden. Sie liessen das strychninhaltige Bier zwölf Stunden mit Thierkohle in Berührung, unter häufigem Umrühren, wuschen die Kohle einmal oder zweimal mit Wasser aus, und kochten sie dann eine halbe Stunde mit Weingeist, unter Anwendung einer Vorrichtung, welche die Dämpfe immer wieder verdichtete. Von dem geistigen Auszuge wurde der Alkohol abdestillirt, die rückständige wässerige Flüssigkeit wurde durch Natronlauge alkalisch gemacht, und ihr durch Schütteln mit Aether das Strychnin entzogen. Der Verdampfungsrückstand der Aetherlösung gab die Strychninreaction. Abgesehen davon, dass das Absorptionsvermögen der Kohle für Alkaloide nicht hinreichend erforscht ist, kann ich mir auch keinen Fall denken, wo dies Verfahren den Vorzug vor dem oben angegebenen haben würde.

Für den Fall, dass es sich allein um den Nachweis des Digitalins, bezüglich der Digitalisbestandtheile handeln sollte, versetzt man zweckmässig, nach Dragendorff, das zerkleinerte Untersuchungsobject mit so viel Eisessig, dass die Menge desselben annähernd der des vorhandenen Wassers gleichkommt und

verdünnt nach einiger Zeit das Gemisch mit Wasser zum dünnen Breie. Flüssigkeiten sind eventuell zuvor zur Extractconsistenz einzudampfen. Nach 24stündigem Stehen bei 40 bis 50° C. versetzt man alsdann die Masse mit dem dreifachen Volumen Alkohol, digerirt abermals 24 Stunden, colirt hierauf, destillirt den Alkohol von der filtrirten Flüssigkeit ab und schüttelt den abermals filtrirten Rückstand wiederholt bei 40° C. mit Benzol. Die Benzolauszüge sind jedoch erst nach jedesmaligem Erkalten abzuheben, alsdann mit destillirtem Wasser zu waschen und nach dem Filtriren zu verdunsten. Die gleiche Operation ist mit der durch Benzol erschöpften Flüssigkeit, hierauf mit Chloroform auszuführen.

Wenn man das Vorhandensein von Opium darzuthun hat, so kann man zweckmässig auch so operiren, dass eine Lösung von Meconsäuresalz resultirt, in welcher sich die Meconsäure mit grosser Leichtigkeit durch Eisenchlorid erkennen lässt. Man behandelt die Substanzen mit Weingeist und einigen Tropfen Salzsäure, verdampft den Auszug, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt von den ausgeschiedenen Stoffen und kocht das Filtrat mit einem Ueberschusse von Magnesia (*Magnesia usta*). Es resultirt eine Lösung von meconsaurem Magnesium. Man filtrirt, säuert das Filtrat schwach mit Salzsäure an und giebt eine Lösung von Eisenchlorid hinzu. Es entsteht eine dunkel braunrothe bis blutrothe Färbung, wenn Meconsäure vorhanden [1]). Da die Meconsäure nur im Opium vorkommt, so ist mit der Meconsäure das Opium nachgewiesen. Sehr kleine Mengen von Opium lassen sich auf diesem Wege finden.

Nach Dragendorff soll man zum Nachweis der Meconsäure (und auch des Meconins, eines indifferenten, im Opium enthaltenen Stoffes) auf folgende Weise operiren. Man schüttelt die in gewöhnlicher Weise, durch Extraction der Objecte mit schwefelsäurehaltigem Weingeist u. s. w., erhaltene saure, wässerige Flüssigkeit mit Benzol. Dieses nimmt das Meconin auf, welches mitunter durch Verdunsten seiner Lösung krystallinisch erhalten wird und sich in Schwefelsäure mit grüner, innerhalb 24 bis 48 Stunden in Roth übergehender Farbe auflöst. Die rückständige Flüssigkeit verliert an Amylalkohol geringe Mengen von Meconsäure, welche, nach dem Verdunsten ihrer Lösung in Wasser aufgenommen, an ihrem Verhalten gegen Eisensalze erkannt werden können. Macht man dann die saure wässerige Flüssigkeit alkalisch, so lassen sich ihr eventuell, in oben besprochener Weise, durch Aether, Narkotin, Codeïn und Thebaïn, durch Amylalkohol, Morphin und Narceïn entziehen.

---

[1]) Die Färbung verschwindet beim Erwärmen mit Salzsäure nicht (Unterschied von Essigsäure), auch nicht auf Zusatz von Goldchlorid (Unterschied von Rhodanverbindungen); Zinnchlorür bringt sie zum Verschwinden, Zusatz von etwas Kaliumnitrit ruft sie wieder hervor.

Zur Abscheidung des Strychnins aus fettreichen Massen, aus welchen sich das Alkaloid nach dem gewöhnlichen Verfahren nur zum geringen Bruchtheil gewinnen lassen soll, empfiehlt Focke[1]) die folgende Methode. Man zieht die betreffenden Massen mit Alkohol und Weinsäure in der Wärme aus, befreit die nach dem Erkalten filtrirten Auszüge im Wasserbade vom Alkohol, mischt den Rückstand mit seinem zehnfachen Volumen Wasser und versetzt dann mit überschüssigem Barytwasser. Nach mehrstündigem Stehen fällt man aus dem Filtrat den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure, aus dem Filtrat vom Baryumsulfat den geringen Schwefelsäureüberschuss durch Chlorbaryum und dunstet, nach abermaliger Filtration, die Flüssigkeit im Wasserbade bis zu einem geringen Volumen ein. Den Rückstand nimmt man in absolutem Alkohol auf, filtrirt nach längerem Stehen, verjagt den Alkohol, nimmt in Wasser auf und schüttelt die sich so ergebende, event. geklärte saure Lösung mit Aether aus. Nach dem Abgiessen des Aethers macht man die rückständige wässerige Lösung alkalisch und behandelt von Neuem mit Aether oder wohl besser noch mit Benzol oder Chloroform. Die Ausschüttelungen sollen beim Verdunsten einen fettfreien, in der Regel wenig gefärbten Rückstand hinterlassen, der in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und nach Entfernung des etwa noch ungelöst Bleibenden beim Eindunsten dann meistens reines Strychninsalz liefert[2]).

Wenn unmittelbar Cantharidin nachzuweisen ist, so empfehle ich die folgende, ebenfalls von Dragendorff angegebene und beziehungsweise von Husemann etwas modificirte Methode.

Man trocknet das Object unter Zusatz von *Magnesia usta* ein, extrahirt den gepulverten Rückstand mit Benzol oder Chloroform, übersättigt den darin unlöslichen Theil mit verdünnter Schwefelsäure

---

[1]) Vergl. dessen Abhandl. im Archiv d. Pharm. 1884, Bd. 22, Heft 8. Focke wies bei dieser Gelegenheit nach, dass auf die Abscheidung des Morphins die Anwesenheit des Fettes keinen ungünstigen Einfluss ausübt.

[2]) Von Neuem ist durch Versuche von C. Ipsen (Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Med. 1894, Heft 1) die ungemein grosse Widerstandsfähigkeit des Strychnins gegen Fäulniss dargethan worden; sein quantitativer Nachweis gelang u. A. in Blut, welches ein Jahr allen Einflüssen der Atmosphäre ausgesetzt war! Da sich das Gift indessen bald nach seiner Einführung in den Körper in den Säften des letzteren vertheilt, so geht es naturgemäss mit den bei Leichen sehr bald erfolgenden Flüssigkeitsergüssen verloren; es konnte in der That in diesen diffundirten Körpersäften noch nach 1 bis $1\frac{1}{2}$ Jahren mit Sicherheit nachgewiesen werden, während es aus den mumificirten Körpertheilen verschwindet. So konnte Ipsen in einem Falle das Strychnin nach zehnmonatlicher Fäulniss im eingetrockneten Körper nicht mehr wiederfinden, während seine Ermittelung andererseits in Kleidungsstücken noch nach erheblich längerer Zeit gelang. Für die Praxis des gerichtlichen Experten ergiebt sich hieraus, dass bei der Exhumirung der Objecte vorzugsweise auf das Sammeln von etwa vorhandener Flüssigkeit wie von Theilen der Unterlage der Leiche Gewicht zu legen ist, was nicht nur für Strychninvergiftungen, sondern auch für die mit anderen leicht resorbirbaren Alkaloiden gilt.

(1 : 8 bis 10), kocht auf, colirt, und schüttelt, nach dem Abheben der etwa abgeschiedenen Fettschicht, die wässerige Lösung mit Chloroform, in welches das Cantharidin übergeht, aus. Zur weiteren Reinigung des Cantharidins wird dasselbe seiner Chloroformlösung durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge wieder entzogen, das Chloroform entfernt, die alkalische Flüssigkeit wieder mit Schwefelsäure sauer gemacht und abermals mit Chloroform geschüttelt. Man erhält so eine reine Lösung des Cantharidins.

Aus stark eiweisshaltigen Stoffen, z. B. aus Blut, Muskelfleisch, Leber, lässt sich nach Dragendorff das Cantharidin auf angegebene Weise nicht quantitativ gewinnen. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass sich manche Proteïnstoffe mit dem Cantharidin zu Verbindungen vereinigen, welche erst nach ihrer Zerstörung das Cantharidin an Lösungsmittel abgeben. Will man aus solchen Substanzen das Cantharidin quantitativ gewinnen, so muss man auf folgende Weise verfahren.

Die Substanzen werden, nachdem sie eventuell zerkleinert sind, mit verdünnter Kalilauge (1 : 12 bis 15) in einer Porzellanschale bis zur Herstellung einer völlig homogenen Flüssigkeit (unter Ersetzung des verdampfenden Wassers) gekocht, dann mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction übersättigt und nach dem Vermischen mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohols einige Zeit gekocht. Man filtrirt siedend heiss ab, lässt erkalten, filtrirt nochmals vom ausgeschiedenen Glaubersalz und verarbeitet das Filtrat, nachdem man den Alkohol abdestillirt hat, wie oben angegeben worden ist.

Untersuchung auf metallische Gifte.

Von den Metallen, deren Aufsuchung Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchungen werden kann, ist vor allen das Arsen zu nennen [1]. Die weisse Farbe des weissen Arseniks (des Arsenigsäure-anhydrids, der sogenannten arsenigen Säure), die Geruchlosigkeit und die fast völlige Geschmacklosigkeit desselben, die Leichtigkeit, mit welcher derselbe, als ein noch nicht ganz verdrängtes Rattengift, in die Hände des Publicums gelangt und zwar im gepulverten Zustande, sind Ursache, dass nicht allein unabsichtliche Vergiftungen damit, durch Verwechselung mit anderen weissen Pulvern, noch immer vorkommen, sondern dass er auch oft genug zum Giftmorde und zu Selbstvergiftungen benutzt wird. Früher, als man den Phosphor noch nicht als Rattengift erkannt hatte, waren Vergiftungen mit weissem Arsenik durch Verwechselung sehr häufig. Dem Publicum nicht minder leicht zugänglich als der weisse Arsenik ist das metallische Arsen, das Cobaltum der Officinen, welches unter dem Namen Fliegenstein (Mückenstein) verkauft wird. Es kann, wie die arsenige Säure, zu Vergiftungen dienen, schon deshalb, weil es stets arsenige Säure enthält, und hat in der That nicht selten dazu gedient (S. 7). Ungeachtet zahlreicher Verbote wurden arsenhaltige Präparate (Scheel'sches Grün, Schweinfurter Grün u. a. m.) zum Färben der mannigfaltigsten Gegenstände verwendet und diese trotz aller Warnungen vom Publicum gekauft. Auch die rothen und blauen Anilinfarben, welche zum Färben von Tapeten, Bekleidungsgegenständen aller Art u. s. w. dienten und meistens nur aus den Rückständen der Anilinfarbenfabrikation bestanden, waren in der Regel stark arsenhaltig; ebenso enthielt das als Färbemittel bald so beliebt gewordene Fuchsin (Rosanilin, Anilinroth) fast immer Arsen. Nachdem in Deutschland glücklicher Weise durch Reichsgesetz die Verwendung giftiger Farben zu derartigen Zwecken verboten ist, haben sich die Verhältnisse wesentlich gebessert [2]. Verbindungen anderer

---

[1] Siehe Anmerkung auf S. 11.

[2] Das hier in Betracht kommende Gesetz datirt vom 5. Juli 1887 und lautet: Gesetz, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen. Es wird in dem Anhange zu diesem kleinen Werke nebst dem Gesetze, betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen, vom 25. Juni 1887 und der bezüglichen Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 10. April 1888, betr. die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn, Platz finden. Tapeten und Rouleaux in Schwein-

Metalle dienen weit seltener dem Verbrechen des Giftmordes; häufiger kommen Vergiftungen damit aus Unvorsichtigkeit oder Verwechselung vor und selbst mit solchen Präparaten, von denen man meinen sollte, dass der metallische Geschmack eine Verwechselung unmöglich mache. Flüssigkeiten, die man unschuldig glaubt, werden oft so hastig ver-

---

furter Grün kamen in hiesiger Gegend schon seit langer Zeit kaum noch vor, dafür haben aber bis vor einigen Jahren noch immer im Winter die mit der so giftigen Farbe angestrichenen Ballkleider und Kopfputze brillirt. Angestrichen, sage ich, denn man kann bekanntlich mit der unlöslichen Farbe nicht färben; die Farbe wurde, mit Eiweisslösung angerührt, aufgestrichen, dann dämpfte man den Stoff, um das Eiweiss gerinnen zu machen und dadurch die Farbe zu befestigen. Beim Falten, Biegen, Reiben löste sich die Farbe ab, also beim Verarbeiten des Stoffes und beim Tragen. Man muss sich wundern, dass sich Näherinnen dazu verstanden, solche Stoffe zu verarbeiten. Und was wurde später daraus? Puppenkleider! Eine Vergiftung durch das Schweinfurter Grün eines Tuschkastens ist hier vor längeren Jahren vorgekommen; ebenso eine Vergiftung durch das grüne Brett, auf welchem ein Schäfchen stand. Zwei Kinder, denen das Schäfchen als Weihnachtsgeschenk gegeben war, verloren das Leben durch das Geschenk. Namentlich waren es rothe und grüne Tapeten, sowie die rothbraunen Sammettapeten, welche ansehnliche Mengen von Arsen enthielten. Sell untersuchte eine Tapete, die auf rothem Grunde ein in Gold und brauner Farbe sehr ansprechend ausgeführtes Muster zeigte. Die rothe Farbe war ein Gemenge von Corallin und Fuchsin, auf 1 qm 0,067 g metallisches Arsen enthaltend: das macht auf ein Zimmer von 80 qm Wandfläche 5,36 g Arsen oder 9,64 g arsenige Säure!! — Das meiste Fuchsin wurde nach dem Arsensäureverfahren dargestellt, wodurch sich sein Gehalt an Arsensäure und arseniger Säure erklärt. Rieckher fand vor Jahren in zwei Sorten 1,3 resp. 2,0 Proc. arseniger Säure und 4,1 resp. 8,1 Proc. Arsensäure. Nach Husemann soll die ausserordentliche Giftigkeit des arsenhaltigen Fuchsin in keinem Verhältnisse zu seinem Arsengehalte stehen; es scheint so, als ob das an und für sich in kleinen Dosen nicht giftige, wenn auch durchaus nicht ganz unschädliche Fuchsin die giftigen Eigenschaften des Arsens steigere. Fuchsin ist ein beliebtes Mittel zum Färben von Wein, Liqueuren, Fruchtsäften; auch Wurst (Mettwurst, Cervelatwurst, Schlackwurst) ist hier und da damit gefärbt vorgekommen. Solche Wurst ist ansehnlicher und verändert ihre Farbe auf der Schnittfläche nicht, was bekanntlich bei der nur durch den Blutfarbstoff gefärbten Wurst der Fall ist. Behandelt man mit Fuchsin gefärbte Wurst mit siedendem Weingeist, so erhält man eine durch den Anilinfarbstoff roth gefärbte Flüssigkeit, während die nicht mit Fuchsin gefärbte Wurst an siedenden Weingeist keinen rothen Farbstoff abgiebt. Der Blutfarbstoff löst sich nämlich in siedendem Weingeist nicht unzersetzt auf. Glücklicher Weise ist die Ausgiebigkeit des Farbstoffes eine so weitgehende, dass die Gefahr einer Vergiftung in Folge des Genusses von damit gefärbten Getränken und Esswaaren nicht eben gross genannt werden kann.

Dagegen wurden von elsässer und englischen Fabriken mit neu violetter Anilinfarbe grundirte und meistens mit weissen, braungelben oder rothbraunen Mustern bedruckte Baumwollenzeuge und Batiste in den Handel gebracht, deren Benutzung zu Putz- und Kleidungsgegenständen chronische Vergiftungen veranlasste. Bei Herstellung dieser Fabrikate bediente man sich als Fixirmittel statt des kostspieligeren Eiweiss einer Mischung von essigsaurem Aluminium, Glycerin und arseniger Säure. Es sind derartige Gewebe vorgekommen, welche im Meter 2 bis 3 g! arseniger Säure als arsenigsaure Thonerde enthielten und schon durch einfaches Einlegen in Wasser an dieses leicht eine beträchtliche Menge des giftigen Salzes abtraten. Auch in einem Futterstoffe von schwarzer Farbe, welcher vermuthlich auf gleiche Weise gebeizt wurde, hat Sell reichliche Mengen von Arsen gefunden.

schluckt, dass die Verwechselung zu spät klar wird. Zu Selbstvergiftungen finden häufig Metallverbindungen Anwendung, welche man Anderen gar nicht beibringen könnte.

Man lese die Lehrbücher oder Handbücher der Toxikologie (Giftlehre) oder der gerichtlichen Medicin nach, z. B. Hasselt, Casper-Liman, um es gerechtfertigt zu finden, dass in dem Folgenden, neben Arsen, auf Antimon, Baryum, Blei, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Silber, Zink und Zinn Rücksicht genommen ist, und auch aus meiner Praxis kann ich Gründe für manche dieser Metalle geltend machen. Man denke daran, dass Speisen und Erbrochenes Gegenstände einer gerichtlich-chemischen Untersuchung nicht allein dann werden, wenn absichtlich vollzogene oder durch Verwechselung oder Nachlässigkeit herbeigeführte Vergiftungen mit dem Tode endeten, sondern auch dann, wenn der Tod nicht eintrat. Man vergesse ferner nicht, dass die Nachweisung der fraglichen Metalle bei polizeilich-chemischen Untersuchungen vorkommt. Endlich ist zu beachten, dass man bei einer Untersuchung kleine Mengen von manchen der genannten Metalle, zum Beispiel Kupfer, Zinn, finden kann, auch wenn eine Vergiftung mit Präparaten dieser Metalle nicht stattgefunden hat (S. 6).

Mehrere Quecksilberpräparate, so Quecksilbersublimat, Quecksilberoxyd, weisser Präcipitat, erleiden technische Anwendung, sind also Gewerbetreibenden zugänglich; Vergiftungen und Selbstvergiftungen damit sind vorgekommen. In Holland vergiftete sogar ein Vater sein Kind, dessen Leben versichert war, mit Calomel. — Bleiweiss, Bleizucker sind vielfach benutzte Bleipräparate [1]). Vor Jahren hatte ein Bäckergeselle dem Mehle Bleiweiss beigemischt, um dem Meister einen Schabernack zu spielen. Das Brot war natürlich schwarz (von Schwefelblei), dicht, schwer, ganz ungeniessbar. Durch schlechte Bleiglasur können Speisen bleihaltig werden, ebenso durch eine zu viel Blei enthaltende Legirung, die zum Verzinnen des Weissbleches, zum Zulöthen der bekannten Conservenbüchsen diente. Schnupftabak, in Bleifolie verpackt, wird bleihaltig. Cayennepfeffer hat man mit Mennige vermischt, um der Farbe willen. — Vergiftung durch Kupfervitriol hat im Braunschweigischen stattgefunden; das Salz war anhaltend als Abortivmittel angewandt. Dem Brotteige soll Kupfervitriol zugesetzt werden, um besseres Brot daraus zu erzielen. Speisen können in kupfernen Gefässen kupferhaltig werden; man kocht selbst Essig absichtlich in Kupfer, um damit Gurken und Bohnen, für Mixed-Pickles, eine schön grüne Farbe zu geben. Neben Arsen wird bei einer gerichtlichen Untersuchung zugleich Kupfer gefunden werden, wenn das

---

[1]) In Braunschweig wurden einst auf Leinwand gedruckte, sogenannte unzerreissbare Bilderbücher für Kinder verkauft, deren Blätter mit einem Ueberzuge von Bleiweiss versehen waren. Nachdem das Ober-Sanitäts-Collegium vor dem Ankaufe derselben gewarnt hatte, zog der Fabrikant dieselben zurück und substituirte andere unschädliche, mit Permanentweiss (schwefelsaures Baryum) überzogene.

Arsenpräparat Schweinfurter Grün war. — Zinnpräparate werden in der Färberei angewandt, und verzinnte Gefässe machen Speisen leicht zinnhaltig (S. 6). — Durch Gefässe von Zink oder verzinkte Gefässe kann Zink in Speisen kommen. Zinkweiss wird jetzt häufig anstatt des Bleiweisses benutzt; Zinkvitriol kann mit Bittersalz verwechselt werden [1]. — Eine absichtliche Vergiftung durch das höchst ätzende rothe chromsaure Kalium ist bekannt geworden; auch eine Vergiftung durch Butterbrot, das dem Staube des Salzes ausgesetzt war, hat stattgefunden; von einer Vergiftung durch chromsaures Blei ist erst kürzlich berichtet worden. — Brechweinstein ist mit Weinstein verwechselt worden, und bei vermutheten Vergiftungen wird Brechweinstein wohl als Brechmittel gegeben [2].

In der folgenden Anleitung zur Ermittelung der metallischen Gifte soll der Fall vorausgesetzt werden, dass das Gift in Speisen, Erbrochenem, Mageninhalt u. s. w. aufzusuchen ist, dass es also mit organischen Stoffen gemengt ist. Das einfachere Verfahren in anderen Fällen ergiebt sich dem sachverständigen Chemiker von selber. Gleichgültig ist es, ob die Untersuchung unmittelbar auf das eine oder andere dieser Gifte, oder auf diese Gifte im Allgemeinen gerichtet sein soll, und ob der Untersuchung auf Metallgifte die Untersuchung auf giftige Alkaloide, Blausäure, Phosphor vorausging. In dem letzteren Falle kommen alle Rückstände von der früheren Untersuchung zur Verwendung [3].

Es ist früher, S. 10, gesagt worden, dass der chemischen Untersuchung die genaue Durchsuchung der Substanzen vorangehe, dass man namentlich nach Körnchen weissen Arseniks oder Fliegensteins zu suchen habe. Wie, ist a. a. O. beschrieben. Hat wirklich eine Vergiftung mit diesen Giften stattgefunden, so finden sich solche Körnchen in der Regel, denn Lösungen von weissem Arsenik oder von löslichen Arsenigsäure-Salzen kommen selten vor

Dass die Körnchen weisser Arsenik resp. Fliegenstein sind, muss nun constatirt werden, und nichts ist leichter als das. Angenommen, es seien weisse Körnchen gefunden worden.

Man bringt ein Körnchen in den unteren, engeren Theil einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, welche die in Fig. 3 ge-

---

[1]) Tollens fand in Gummispielwaaren, in Thieren, Puppen, Bällen, reichliche Mengen von Zinkoxyd (bis zu 60 Proc.).

[2]) Als Fixationsmittel für Anilinfarbstoffe und zugleich zur Schönung des Farbtons wurde in der Baumwollenfärberei neben der Gerbsäure in umfangreichem Maassstabe Brechweinstein angewendet. Die Mehrzahl der besseren, in gewissem Grade echt gefärbten, mit Anilinfarbstoffen tingirten Baumwollenwaaren, namentlich aber Strumpfwaaren und Tricots, war deshalb zu jener Zeit, wenn auch nur schwach, antimonhaltig (Bischoff). Allen diesen missbräuchlichen Verwendungen giftiger Farben etc. wird jetzt durch die erwähnten Reichsgesetze entgegengewirkt.

[3]) Ausgeschlossen sind natürlich, wenn irgend angänglich, die bei der Prüfung auf Phosphorigesäure (s. oben S. 25 und Anm. 4 auf S. 25 u. 26) sich ergebenden.

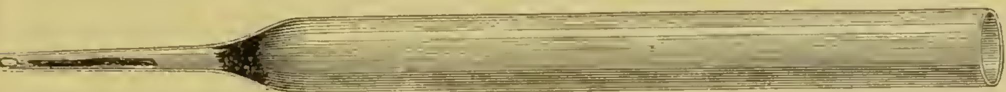
zeichnete Gestalt besitzt, so dass es in die zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt, und schiebt dann ebenfalls in diesen engeren Theil, ziemlich dicht über das Körnchen, einen zarten Längssplitter gut ausgeglühter Kohle, den man mit einem scharfen Federmesser von einer Kante der Kohle abgeschnitten hat.

Fig. 3.



Hierauf erhitzt man, durch eine sehr kleine Flamme einer Spirituslampe oder eines Gasbrenners, den Kohlensplitter zum Glühen, wobei man die Glasröhre fast horizontal hält, und hebt dann, sobald der Splitter völlig glüht, die Oeffnung der Röhre immer höher, so dass die Röhre eine immer mehr schräge Richtung erhält und dadurch die Stelle, wo das Körnchen liegt, ebenfalls in die Flamme gelangt. War das Körnchen arsenige Säure, so verdampft es; aus dem Dampfe scheidet sich, beim Durchgange durch die glühende Kohle, das Arsen

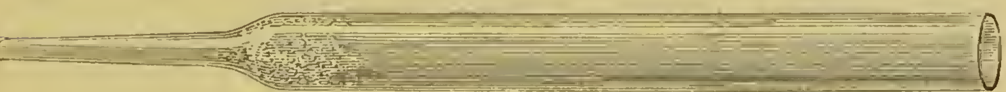
Fig. 4.



aus, und dies legt sich, wie aus Fig. 4 zu ersehen, als schwarzer oder braunschwarzer, glänzender Anflug (Arsenspiegel) über der erhitzten Stelle an.

Erhitzt man diesen Anflug von metallischem Arsen, so verdampft er, wird oxydirt und giebt in dem weiten Theile der Röhre ein Subli-

Fig. 5.



mat von kleinen, glänzenden Krystallen der arsenigen Säure (Fig. 5), welche mittelst der Loupe oder mittelst des Mikroskops als Octaëder zu erkennen sind.

Bricht man den engeren Theil der Glasröhre hinter dem Metallspiegel ab [1]) und erhitzt man die Stelle, wo sich der Spiegel befindet in einer sehr kleinen Spiritusflamme, wobei man die Röhre nur wenig geneigt, das Ende mit dem Spiegel etwas höher hält, so zeigt sich da, wo der Arsendampf in die Flamme tritt, eine bläulich weisse Färbung

[1]) Man ritzt dazu das Glas mit einer der zarten Feilen, welche die Gestalt einer Klinge haben, flach und sehr dünn sind, oder ritzt es mit einem Diamanten. Dreikantige Feilen sind viel zu roh und grob für den Zweck. Das Ritzen muss mit leichter Hand geschehen, das Glas darf dabei nicht zerbrochen, nicht zerdrückt werden. Die Feile wird benetzt.

der Flamme, und es ist der charakteristische knoblauchartige Arsengeruch sehr deutlich wahrzunehmen, wenn man die Röhre schnell unter die Nase bringt.

Der gelungene Reductionsversuch, der Geruch des verdampfenden Arsenspiegels, die Verwandlung desselben in ein weisses krystallisirtes Sublimat sind hinreichend, um zu beweisen, dass das dem Versuche unterworfene weisse Körnchen aus arseniger Säure bestand.

Hat man mehrere Körnchen der arsenigen Säure gesammelt, so macht man vor Allem noch einen Reductionsversuch, um die Glasröhre mit dem Arsenspiegel als *Corpus delicti* zu den Acten liefern zu können; die übrigen Körnchen benutzt man zu anderen Versuchen.

Man bringt ein Körnchen in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, schüttet ein wenig wasserfreies essigsaures Kalium oder Natrium darauf und erhitzt, um das durch den Geruch nicht zu verkennende Alkarsin (Kakodyl) zu bilden.

Man prüft eine heiss bereitete wässerige Lösung der in einer kleinen Reibschale von Achat zerriebenen Körnchen mit salpetersaurem Silber, indem man der Lösung einige Tropfen der Silberlösung zusetzt und dann äusserst vorsichtig, mit einem dünnen Glasstabe, verdünnte Ammoniakflüssigkeit nach und nach zugiebt, wodurch der charakteristische gelbe Niederschlag von arsenigsaurem Silber entsteht.

Man giebt zu der, mit salzsäurehaltigem Wasser bereiteten Lösung eines Körnchens starkes, frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser, um den gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervorzubringen.

Ein anderes Körnchen löst man unter Zusatz von Salzsäure in Wasser auf und erwärmt einen Theil der Lösung mit einem Streifchen vollkommen blanken Kupferblechs oder mit einem Stückchen ebensolchen Kupferdrahtes im Wasserbade; es bildet sich auf dem Kupfer ein eisengrauer, metallischer Ueberzug von Arsenkupfer, welcher sich, wenn er dicker wird, in Form schwarzer Schuppen ablöst. Erhitzt man das beschlagene Kupferstreifchen, nach dem Abwaschen der freien Säure, mit wässerigem Ammoniak, so trennt sich der Ueberzug von dem Kupfer und setzt sich als kleine schwarze Flitterchen ab. Den Rest der Lösung erwärmt man sehr gelinde mit einer stark salzsauren Lösung von Zinnchlorür; die Flüssigkeit färbt sich in Folge der Abscheidung von metallischem (zinnhaltigem) Arsen braun und scheidet dann ebenso gefärbte Flocken aus, welche sich in der Ruhe in Gestalt eines schwarzen Pulvers zu Boden senken.

Man oxydirt ein Körnchen zu Arsensäure, durch Erhitzen mit Salpetersäure in einem Porzellanschälchen, verjagt den Ueberschuss der Salpetersäure, setzt dann einige Tropfen Silberlösung und hierauf vorsichtig Ammoniakflüssigkeit hinzu, um den rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber entstehen zu lassen.

Man oxydirt ein Körnchen auf gleiche Weise zu Arsensäure, übersättigt die Lösung stark mit Ammoniakflüssigkeit und giebt eine

salmiakhaltige Lösung von schwefelsaurem Magnesium hinzu (S. 19), um den krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesium zu erzeugen.

Man verwendet ein Körnchen zur Bildung von Arsenwasserstoffgas auf die Weise, wie es unten gelehrt wird.

Sind dunkle Körnchen oder Flittern gefunden, so erweisen sie sich als Fliegenstein durch folgendes Verhalten. Sie geben, in der Glasröhre (Fig. 3) für sich erhitzt, einen Arsenspiegel. — Sie verbreiten auf glühender Kohle den knoblauchartigen Arsengeruch. — Sie geben, mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, nach vollständig erfolgter Auflösung, eine Lösung von Arsensäure, bei unvollständiger Auflösung eine Lösung von arseniger Säure. Diese Lösungen prüft man, wie die entsprechenden Lösungen der Körnchen der arsenigen Säure, mit Silbersalz und Magnesiumsalz, wenn man zu Arsensäure oxydirt hat; mit Silbersalz und Schwefelwasserstoff, wenn man zu arseniger Säure oxydirt hat.

Ist nun auch durch das Auffinden von weissem Arsenik oder Fliegenstein in fester Form eine Arsenvergiftung schon erwiesen, die Substanzen werden doch noch weiter behandelt, schon um ein Urtheil über die Menge des vorhandenen Giftes zu erhalten, und dass eine weitere Untersuchung stattfinden muss, wenn die fraglichen Gifte in fester Form nicht gefunden werden, versteht sich von selbst. Man vergesse auch nicht, dass Speisen, Erbrochenes, Mageninhalt, Darminhalt, Harn, Organe (Leber, Nieren, Milz) getrennt zu untersuchen sind (S. 2), und dass nicht in allen weisser Arsenik oder Fliegenstein in fester Form sich finden können.

Die erste Operation ist die Zerstörung der organischen Stoffe und Lösung der Gesammtmenge der vorhandenen Metalle durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium[1].

Desarsenirung der Salzsäure. Weitaus die meiste Salzsäure, welche als chemisch rein in den Handel gebracht und in den Preisverzeichnissen als *purissimum* geführt wird, ja sogar die, welche man darin ausdrücklich als arsenfrei bezeichnet, ist dieses in der Regel nur im Sinne des Deutschen Arzneibuches, enthält noch, bei Anwendung genügender Mengen, deutlich nachweisbare Mengen von Arsen und darf zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen, namentlich aber zum Zwecke der Zerstörung der organischen Substanzen, wozu sie häufig pfundweise erforderlich ist, nicht benutzt werden. Die Beschaffung eines den höchsten Anforderungen an Reinheit genügenden Präparates ist nicht gerade schwer. Es wurde früher angenommen, dass es möglich sei, jedwede Salzsäure von dem specifischen Gewichte 1,10 bis 1,12 durch wiederholte Behandlung mit Schwefelwasserstoff völlig zu desarseniren und dementsprechend in diesem Werkchen

[1]) Das Verfahren der sogen. Zerstörung der organischen Substanzen etc. durch Anwendung von Salzsäure und Kaliumchlorat ist auf Grundlage eines im Jahre 1838 von Duflos und Miller aufgestellten Princips im Jahre 1848 von Fresenius und Babo (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 49, S. 308) beschrieben worden.

empfohlen, die eventuell auf jenes specifische Gewicht verdünnte Säure mit dem (gewaschenen) Gase zu sättigen, dann an einem mässig warmen Orte 24 Stunden stehen zu lassen, hierauf zu filtriren oder zu decantiren, von Neuem mit dem Gase zu behandeln u. s. f. Auf diese Weise, so glaubte man, werde die Säure schliesslich von jeder erkennbaren Menge Arsen befreit. Versuche, die schon gelegentlich der Bearbeitung der vorigen Auflage dieses Werkchens auf meine Veranlassung von Pauly angestellt und die später zum Ueberfluss von Herrn Reuss mit gleichem Resultate wiederholt wurden, haben aber dargethan, dass eine im Uebrigen reine Salzsäure von dem specifischen Gewichte 1,10 bis 1,12 auf dem in Rede stehenden Wege nicht absolut frei von Arsen wird. 500 ccm einer solchen Säure z. B., die volle sechs Monate, während welcher sie öfter filtrirt wurde, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, an einem mässig warmen Orte gestanden hatte, gaben noch, nachdem sie zuvor auf unten zu erörternde Weise eingedampft waren, mit voller Sicherheit, mittelst des Marsh'schen Apparates, sehr kleine Mengen von Arsen zu erkennen. Von befreundeter collegialischer Seite darauf aufmerksam gemacht, dass Schwefelarsen in Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeiten spurenweise löslich sei, habe ich bei den zuletzt vorgenommenen Versuchen den Stöpsel des Gefässes, worin die mit dem Gase gesättigte Säure lauwarm gestanden hatte, schliesslich geöffnet und die Säure erst dann filtrirt, wenn sie eben noch deutlich nach Schwefelwasserstoff roch, ohne dass ich aber bei Prüfung solcher Säure auch nur eine Abnahme des Arsengehaltes gegenüber der unter Nichtberücksichtigung der behaupteten Löslichkeit des Schwefelarsens in Schwefelwasserstoff damit behandelten Säure constatiren konnte. Auch Dragendorff ist es nicht gelungen, aus einer Salzsäure von dem angegebenen specifischen Gewichte durch Schwefelwasserstoff das Arsen völlig zu beseitigen, wie mir derselbe brieflich mittheilte. Besser gelang mir die Entfernung des Arsens bei Anwendung einer Salzsäure von einem geringeren specifischen Gewichte. Als eine mit dem Gase gesättigte Säure von dem specifischen Gewichte 1,09 acht Wochen an einem mässig warmen Orte gestanden hatte, konnte in dem Verdunstungsrückstande von 500 ccm derselben kein Arsen mehr nachgewiesen werden, aber 1000 ccm liessen noch eine, wenn auch nur ganz minimale Menge desselben erkennen. Man sollte bei der Nichtflüchtigkeit der Arsensäure annehmen, dass es ein Leichtes sein müsste, jede Salzsäure, welche arsenige Säure enthält, durch Destillation, nach der Oxydation der letzteren zu Arsensäure, zu desarseniren. Dem ist aber nicht so, weil nämlich dabei stets eine Rückbildung von Chlorarsen eintritt ($H_3AsO_4 + 5HCl$ geben $AsCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$), die um so weiter geht, je concentrirter die Salzsäure ist, worauf schon von mehreren Seiten, zuletzt, wenn ich recht unterrichtet bin, von J. Mayrhofer (vergl. dessen Aufsatz: „Ueber das Verhalten der Arsensäure gegen Salzsäure" in Ann. der Chem. u. Pharm., Bd. 158, S. 326) aufmerksam gemacht ist. Diese Rückbildung von Chlorarsen scheint selbst dann nicht immer ausgeschlossen zu sein, wenn man dafür Sorge trägt, dass sich während der Destillation in der Säure unausgesetzt Chlor entwickelt, also die Möglichkeit zur Rückbildung von Arsensäure gegeben ist. Nachdem schon Pauly in meinem Laboratorium vergeblich versucht hatte, die Salzsäure durch Destillation unter fortwährendem Zufügen geringer Mengen einer wässerigen Lösung von Kaliumchlorat — mittelst eines Hahntrichters — völlig von Arsen zu befreien, habe ich nochmals, angeregt durch eine Publication von Bensemann (Repertorium für analytische Chemie 1883, S. 35),

wonach derselbe dadurch, „dass er die Säure nach dem Verdünnen bis zu dem specifischen Gewichte 1,12 mit etwas Kaliumchlorat erwärmte und sie dann der Destillation unterwarf“, eine (bis zu welchem Grade?) arsenfreie Säure gewonnen haben will, unter mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen die Methode prüfen lassen, ohne aber dabei immer zu dem gewünschten Resultate gelangt zu sein, in Uebereinstimmung mit älteren Angaben von R. Fresenius („Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Arsensäure in der Siedhitze“, Zeitschr. für analytische Chemie I, 448).

Die Darstellung einer arsenfreien Salzsäure gelingt nach Versuchen von Beckurts durch fractionirte Destillation der arsenhaltigen Säure unter Zusatz von Eisenchlorür, wobei das Arsen, gleichgültig in welcher Oxydationsstufe es in der Säure enthalten ist, rasch und vollständig und um so leichter, je concentrirter diese ist, in die ersten Antheile des Destillates als Trichlorid übergeht, ein Verhalten, welches E. Fischer (Ber. der deutsch. chemischen Gesellschaft, Bd. XIII, 1778) zur analytischen Scheidung und Bestimmung des Arsens mit Erfolg benutzt hat. Zu dem Zwecke versetzt man die zu reinigende, mindestens 30proc. Säure mit einer frisch bereiteten Auflösung von Eisendraht in Salzsäure und destillirt, wobei man nur die etwa nach den ersten 30 Proc. übergehenden 60 Proc. als rein auffängt. Nimmt man die Destillation unter Zusatz von etwas Eisendraht vor, so gehen kaum mehr als Spuren von Eisenchlorid in das Destillat über, die der Verwendung desselben für die in Betracht kommenden Zwecke nicht im Wege stehen. Noch leichter gelingt die Desarsenirung durch einmalige fractionirte Destillation einer vorher mit Schwefelwasserstoff behandelten, nach einigem Stehen filtrirten und noch etwas von dem Gase enthaltenden rohen Säure von dem specifischen Gewicht 1,104 auch ohne Zusatz von Eisenchlorür. Auf diesem Wege wird in der bekannten chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin (SO., Schlesische Strasse 35) nach gütigen Mittheilungen des Herrn Dr. Bannow an mich aus roher, eisenhaltiger Säure sofort eine Salzsäure (zu dem billigen Preise von 25 Mk. pro 50 kg) dargestellt, welche wohl in der Mehrzahl der Fälle als genügend arsenfrei angesehen werden darf, da sechs Liter derselben, auf die unten zu erörternde Weise geprüft, kein Arsen mehr erkennen liessen. Wie gesagt, lässt sich so aus roher, stark arsen- und eisenhaltiger Säure sofort eine reine, d. h. arsenfreie Säure darstellen, während dieses bei Anwendung einer nur minimale Mengen von Arsen enthaltenden und im Uebrigen reinen Säure auffallender Weise nicht gelingt. Der Grund für diese Anfangs verblüffende Thatsache ist nun darin zu erblicken, dass die letzten kleinsten Reste des Arsens, welche nur noch in der reinsten Salzsäure des Handels enthalten sind, der Fällung als Schwefelarsen nur dann unterliegen, wenn gleichzeitig andere Stoffe in nicht zu geringer Menge vorhanden sind, mit denen der Schwefelwasserstoff unter Bildung unlöslicher Körper in Wechselwirkung tritt; fehlt es an diesen, so fällt das Arsen nicht als Schwefelverbindung aus, die Säure bleibt arsenhaltig. Da nun in der rohen Salzsäure kein Mangel an derartigen Körpern ist — ich erinnere nur an Chlor, Eisenchlorid, schweflige Säure —, so begreift es sich, weshalb diese Säure im Gegensatze zu der reinen Säure des Handels, in der wohl Spuren von Arsen, jene Körper aber nicht vorhanden sind, auf dem Wege sorgfältiger Behandlung mit Schwefelwasserstoff leicht und völlig desarsenirt wird, so dass nach der Filtration des Schwefelwasserstoffniederschlages das Präparat keine nachweisbaren Mengen dieser Verunreinigung enthält, die darauf vorzunehmende fractionirte Destillation nur mehr den Zweck der

Entfernung der anderen Verunreinigungen hat. Ich habe diese Verhältnisse ausführlich in einem kleinen Aufsatze erörtert, der sich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (Bd. XIX, S. 1903) findet und betitelt ist: Die Bedingungen der absoluten Desarsenirung der Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoffs. Wie Eisenchlorid, Chlor, schweflige Säure, wirken auch Quecksilbersalze, Cadmiumsalze, Kupfersalze; ja es hat sich gezeigt, dass, wenn man der durch Schwefelwasserstoff allein nicht vom Arsen zu befreienden Säure einige Milligramme arseniger Säure hinzufügt und dann sorgfältig mit dem Gase behandelt, deren völlige Desarsenirung mit Leichtigkeit gelingt!!! Das heisst doch, den Teufel durch Beelzebub austreiben! — Hiernach ergiebt sich das folgende einfache Verfahren zur Darstellung arsenfreier Salzsäure. Man behandelt die rohe Säure, erforderlichen Falls nach vorangegangener Verdünnung auf das specifische Gewicht 1,12, zweckmässig unter häufigem Bewegen, mit gewaschenem Schwefelwasserstoff [1]), bis sie eben danach riecht, lässt dann in geschlossenem Gefässe 24 Stunden bei 30 bis 40⁰ stehen, leitet nochmals das Gas ein u. s. w., bis die Säure dauernd danach riecht. Dann lässt man sie sich durch ruhiges Stehen möglichst klären, decantirt, beseitigt die letzten Reste der suspendirten Stoffe sorgfältigst durch Filtration und destillirt endlich die nun bereits arsenfreie, noch schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Säure zur Beseitigung der anderen Verunreinigungen. Die ersten Antheile des Destillates, welche die Spuren des Schwefelwasserstoffgases enthalten, werden vorweggenommen. Was dann übergeht, bis ungefähr nur noch $^1/_{10}$ der ursprünglichen Säuremenge in der Retorte sich befindet, ist ein völlig reines Präparat; Eisen kann darin nicht enthalten sein, da dasselbe nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur im Zustande von nicht flüchtigem Chlorür zugegen ist.

Versuche, das Arsen der Säure durch Behandlung mit Eisendraht, durch den sich entwickelnden Wasserstoff, als Arsenwasserstoff zu entfernen, haben den gewünschten Erfolg nicht gehabt. Als z. B. 3,5 Liter einer rohen Salzsäure (specifisches Gewicht 1,104) 12 Stunden mit Eisendraht gestanden hatten, wobei etwa 20 g des letzteren in Lösung gegangen waren, dann der Destillation unterworfen wurden, konnte in dem nach Zusatz von Kaliumchlorat resultirenden Verdampfungsrückstande der ersten 500 ccm des Destillates mit Leichtigkeit Arsen mittelst des Marsh'schen Apparates nachgewiesen werden, ja in den folgenden Antheilen des Destillates waren noch grössere Mengen der Verunreinigung enthalten!! Auch die sonst noch zur Befreiung der Säure von Arsen vorgeschlagenen Methoden sind unzulängliche und zudem zum Theil aus anderen Gründen nicht zu empfehlen. So z. B. das Bettendorff'sche Verfahren mittelst Zinnchlorür, welches, wenn es auch das Arsen ziemlich entfernt, etwas Zinnchlorid in die destillirte Säure hineinschafft. Auch die auf der Reinsch'schen Reaction (S. 158) beruhende, von Hager empfohlene Reinigung, durch Digestion mit Kupferstreifen, ist nichts werth, da bei der Destillation eine kupferhaltige Säure gewonnen wird.

---

[1]) Für den Zweck der Desarsenirung der Säure arsenfreien Schwefelwasserstoff anzuwenden, halte ich nicht für nöthig. Falls man schliesslich die Säure, wie empfohlen worden ist, fractionirt destillirt, wird jedenfalls etwa mechanisch in derselben aufgelöster Arsenwasserstoff entfernt werden. Es steht aber natürlich nichts im Wege, die Salzsäure mit einem von Arsenwasserstoff freien Gase zu behandeln. Man erhält ein solches am bequemsten nach der von O. Jacobsen angegebenen Methode, die unten besprochen werden wird.

Prüfung der Salzsäure auf Arsen. Die Frage, wann eine Salzsäure oder irgend ein anderes Reagens als für die Zwecke gerichtlich-chemischer Untersuchungen genügend rein angesehen werden darf, kann nur von Fall zu Fall beantwortet werden. Die Reinheit der Reagentien ist, was ich schon in der letzten Auflage dieses Werkchens an entsprechender Stelle glaubte betonen zu sollen, begreiflich nur ein relativer Begriff, und man darf dreist behaupten, dass es für den Chemiker viel leichter ist, Spuren von Arsen zu finden, als die Abwesenheit kleinster Mengen desselben mit absoluter Sicherheit festzustellen. Fleck, der sich einst in einem sehr beachtenswerthen Aufsatze („Ueber den Nachweis von Arsenik in Gebrauchsgegenständen“, Repertorium d. analyt. Chem. III, 17) ausführlicher über den Gegenstand verbreitet hat, hat ganz Recht, wenn er sagt, dass die Möglichkeit des richtigen Nachweises von Arsen mit der Menge des verbrauchten Untersuchungsobjectes, die Möglichkeit des falschen Nachweises mit der Menge der verbrauchten Reagentien wächst. Oft kann man in 100 g der Salzsäure kein Arsen mehr nachweisen, während dies in $1/_2$ kg oder 1 kg mit Leichtigkeit gelingt. Diese Erwägungen und Thatsachen fallen namentlich dann, wenn es sich um den Nachweis von Spuren von Arsen handelt, sehr bedeutend in die Wagschale, und sie führen zu der Verpflichtung, bei der Prüfung von Objecten auf Arsen nicht nur bestimmte Mengen der letzteren, sondern auch abgewogene oder abgemessene Mengen der Reagentien zu verwenden, und zwar von diesen höchstens so viel, als bei vorhergehender Prüfung, mittelst derselben Methode, sich als arsenfrei erwiesen hatten. Nur wenn die Abwesenheit von Arsen mindestens! in derjenigen Menge von Reagentien, welche bei der Untersuchung der Objecte zur Verwendung kommt, auf Grund eines analogen, „blinden“ Versuches mit voller Bestimmtheit dargethan ist, darf man eventuell den Nachweis für die Anwesenheit desselben in den Prüfungsobjecten als sicher erbracht ansehen. Dieselbe Regel gilt natürlich auch für alle anderen giftigen Metalle, die als Verunreinigungen in Reagentien vorkommen können. — Diejenigen, welche gerichtlich-chemische Untersuchungen auszuführen haben, sollten, um oft recht unliebsame Verzögerungen zu vermeiden, gehalten sein, die erforderlichen Reagentien in genügender Menge und Reinheit vorräthig zu halten.

Was nun die Prüfung der Salzsäure auf Arsen anbelangt, so empfehle ich dazu die Säure, nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und eventuell von so viel Wasser, dass das specifische Gewicht jener höchstens 1,104 beträgt (eine solche Säure siedet bekanntlich unter gewöhnlichem Luftdrucke bei etwa 110° C. und bildet sich schliesslich bei der Destillation sowohl aus stärkerer als auch aus schwächerer Säure), in echten Porzellanschalen im Wasserbade einzudampfen, den Rückstand in Wasser aufzunehmen und die Lösung entweder ohne Weiteres oder nach dem Erwärmen mit etwas reiner verdünnter Schwefelsäure bis zur Verflüchtigung der Salzsäure im Wasserbade in den Marsh'schen Apparat zu bringen (siehe unten). Das Kaliumchlorat hat den Zweck, etwa vorhandenes Arsen in Arsensäure überzuführen, und den eventuellen Wasserzusatz, der, will man sehr vorsichtig zu Werke gehen, von Zeit zu Zeit wiederholt wird, schreibe ich vor, um dem Einwand zu begegnen, dass sich beim Verdampfen der Säure Arsen als Chlorarsen verflüchtigen könne. Bei der Destillation einer Arsensäure enthaltenden Salzsäure von hohem specifischem Gewicht geht bekanntlich viel Arsen als Chlorarsen fort (vergl. Mayrhofer, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 158, S. 326). Ich weiss zwar, dass

eine Säure von dem specifischen Gewicht 1,104 bei der Destillation mit Arsensäure Spuren von Chlorarsen ausgiebt, wie die Versuche von Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem. I, 448) bewiesen haben, aber trotzdem dürfte die Methode für den Zweck genau genug sein, da es mir gelang, in dem auf angegebene Weise erhaltenen Rückstand der Verdunstung von 2 Litern einer 25 procentigen (NB. mittelst des in Rede stehenden Verfahrens als arsenfrei erkannten) Säure, denen nur $^1/_{10}$ mg arseniger Säure zugefügt war, das Arsen, wenigstens einen erheblichen Bruchtheil desselben, wiederzufinden! Es steht auch nichts im Wege, von der concentrirten Säure unter Zusatz von Eisenchlorür etwa den dritten Theil abzudestilliren und diesen, der die ganze Menge des Arsens als Chlorarsen enthält, auf angegebene Weise zu prüfen.

Die zweite Auflage der „Deutschen Pharmakopöe" hatte zur Prüfung der officinellen Salzsäure und einer Anzahl von anderen Präparaten auf Arsen ein von Poleck und Thümmel (Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 2435) auf seine wissenschaftlichen Grundlagen zurückgeführtes Verfahren aufgenommen, welches sich auf die Einwirkung gründet, die ein durch Wasserstoff stark verdünntes Arsenwasserstoffgas auf eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber ausübt. Wird in einem Probirrohre die vorher mit 2 Volumen Wasser verdünnte und, zur Beseitigung von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure, mit Jodlösung (Jodwasser) bis zur Gelbfärbung versetzte Salzsäure (1,124 spec. Gew.) mit einigen Stückchen reinem Zink zusammengebracht, in das obere Ende ein Pfropfen von Watte eingeschoben und die Oeffnung mit einem Blatt Filtrirpapier überdeckt, auf dessen Mitte vorher ein Tropfen einer aus gleichen Theilen Silbernitrat und Wasser bereiteten Lösung gebracht ist, so zwar, dass diese sich nicht bis an die Peripherie der Oeffnung des Reagircylinders ausbreitet, so färbt sich bei Gegenwart von Arsen in der Säure die benetzte Stelle zunächst auf der unteren, dann auf der oberen Seite citronengelb; gleichzeitig entsteht an der Peripherie des Flecks ein braunschwarzer Rand, so dass nun der Fleck das Bild einer schwarzgelben Cocarde darbietet. Allmählich verbreitert sich nach der Mitte zu der Rand, und endlich erscheint der ganze Fleck schwarz, während die völlige Schwärzung auf der unteren Seite des Papiers schon weit früher eintritt. Bei sehr geringem Gehalte des Gases an Arsenwasserstoff entsteht die Reaction nur auf der unteren, dem Gase unmittelbar ausgesetzten Seite des Papieres. Bei grösseren Mengen Arsen und stürmischer Entwickelung des Gases tritt die gelbe Farbe nur vorübergehend auf, schwärzt sich der Fleck rasch. — Wird derselbe, so lange er noch gelb und nur schwarz umrandet ist, mit Wasser benetzt, so wird er sofort auf seiner ganzen Oberfläche schwarz (zum Unterschiede von dem durch Schwefelwasserstoff entstandenen mehr grünlich-gelben Flecke, welcher dadurch weit langsamer geschwärzt wird) und röthet nun, im Gegensatz zu der neutral reagirenden Silberlösung, blaues Lackmuspapier.

Ein so schätzenswerther Erwerb diese Methode für die chemische Analyse und namentlich für die Prüfung der officinellen Präparate, auch für die vorläufige Prüfung der Salzsäure, wo es sich nur darum handelt, zu entscheiden, ob das Präparat im Sinne der Pharmakopöe arsenfrei ist, sein mag, für die Prüfung grosser Mengen Salzsäure auf minimalste Mengen von Arsen vermag ich sie nach meinen Erfahrungen nicht zu empfehlen, da sie, so zu sagen, in solchen Fällen ein gewisses Gefühl von Unsicherheit bei mir hinterlassen hat. Fast immer Färbungen,

aber selten mit Bestimmtheit auf Arsen zu deutende! Ich glaube, ohne aber den exacten Beweis dafür liefern zu können, derartige Reactionen auf minimalste Mengen von Verunreinigungen im Zink zurückführen zu dürfen, die natürlich sich um so mehr geltend machen, je mehr des Metalles bei dem Versuche in Lösung geht, und die wahrscheinlich auch nicht gleichmässig in jenem vertheilt sind. So muss ein Gehalt des Metalles an Phosphor — und ein von dieser Verunreinigung absolut freies Zink dürfte ausserordentlich schwer zu beschaffen sein — die Reaction trügerisch machen, da der Phosphor erst in dem Maasse, als sich das Metall löst, in Action tritt, Phosphorwasserstoff genau wie Arsenwasserstoff auf eine concentrirte Lösung von Silbernitrat wirkt und das der Säure zugesetzte Jod, welches zudem bald verschwindet, nicht im Stande ist, die Verunreinigung, im Gegensatze zu der etwa in der zu prüfenden Säure enthaltenen schwefligen Säure, in eine die Reaction nicht trübende Verbindung überzuführen. Ebenso liegt die Sache in Betreff des in dem Zink etwa enthaltenen, also erst mit diesem in Lösung gehenden Schwefels. Dazu kommt noch, dass O. Schlickum behauptet hat, dass auch Siliciumwasserstoff in derselben oder in ähnlicher Weise wie Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf concentrirte Silberlösung einwirke, und dass die Möglichkeit der Entstehung dieser Verbindung bei Einwirkung von Salzsäure auf Silicium enthaltendes Zink nicht bestritten werden kann. Endlich muss ich noch hervorheben, dass mich die in Rede stehende Methode in einem Falle im Stich gelassen hat, wo mir die oben empfohlene schon bei Anwendung von 100 ccm 40 proc. Salzsäure völlig sicher den Nachweis des Arsens mittelst des Marsh'schen Apparates gestattete. 100 ccm derselben Säure wurden mit Wasser verdünnt, dann mit Jodlösung bis zur schwach gelblichen Färbung versetzt und nun 5 g (NB. mir gütigst von Herrn Prof. Poleck in Breslau als rein überlassenes) Zink hinzugefügt; nach Auflösung desselben erschien das mit der Silberlösung befeuchtete Papier völlig unverändert; erst nachdem weitere 5 g desselben Zinks sich aufgelöst hatten, war bei Einwirkung des Gases auf dasselbe Papier ein schwach gelblicher, aber nicht schwarz oder grau umrandeter Fleck entstanden, der durch Wasser sofort grau gefärbt wurde. Zu gleichem Resultate führte ein zweiter, mit denselben Materialien, aber der Modification angestellter Versuch, dass nach der Auflösung der ersten 5 g Zink die Oeffnung des Gefässes, worin sich das Gemisch aus Säure u. s. w. befand, mit einem neuen Stückchen Fliesspapier und dieses mit einem neuen Tropfen Silbernitratlösung versehen wurde. Wenn die zweifelhafte Färbung durch Arsenwasserstoff aus dem Arsen der Säure verursacht wurde, weshalb entstand sie dann nicht bereits bei der Auflösung der ersten 5 g Zink? Ich bemerke, dass die Lösung des Metalles jedesmal einige Stunden in Anspruch nahm. Diese zweifelhaften Färbungen werden wohl auch eintreten, wenn man nach dem Vorschlage von Beckurts und Anderen mehr bei der Prüfung der Säure nicht Jodwasser, sondern Bromwasser anwendet und den Ueberschuss des Broms durch Phenolwasser beseitigt.

Selbstverständlich muss auch das zu der „Zerstörung" anzuwendende chlorsaure Kalium auf seine Reinheit geprüft werden und um so mehr, als auch diese Verbindung arsenhaltig im Handel vorgekommen ist und nicht selten in grösseren Mengen bei jener Operation Verwendung findet. Man verfährt zu dem Zwecke in folgender Weise: Eine angemessene Menge des reinsten Handelssalzes — etwa 50 g — löst man in Wasser und fügt zu der Lösung unter gelindem Erwärmen so viel reine Salzsäure lang-

sam hinzu, dass keine Chlorentwickelung mehr stattfindet. Die sich so bildende Chlorkaliumlösung prüft man zum Theil mittelst des Marsh'schen Apparates auf Arsen — entweder ohne Weiteres, oder nach der Erwärmung mit verdünnter reiner Schwefelsäure (bis zur annähernden Verjagung der Salzsäure) — zum anderen Theil mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auf andere Verunreinigungen. Mir ist auch bleihaltiges Salz in die Hände gekommen.

Nunmehr zur Erörterung des Verfahrens der Zerstörung der organischen Substanzen übergehend, so giebt man die zu untersuchenden Substanzen, nachdem dieselben, wenn dies nöthig, auf passende Weise zerkleinert worden sind und dies nicht schon früher geschehen ist, in eine Porzellanschale (von echtem Porzellan), fügt reichlich mässig starke Salzsäure (vom specifischen Gewicht 1,104 bis 1,12) hinzu und, erforderlichen Falls, so viel Wasser, dass das Ganze die Consistenz eines dünnen Breies bekommt. Sind die zu untersuchenden Massen verdünnt, so macht man sie, ehe man Salzsäure zugiebt, so z. B. bei Harn, Galle, Blut, mit reinem kohlensaurem Natrium neutral oder schwach alkalisch (S. 122, Anm. 1) und verjagt das Wasser, so weit es erforderlich, durch Verdampfen. Die Schale wird nunmehr auf ein Wasserbad oder Dampfbad gestellt und dem sauren Inhalte sogleich etwas chlorsaures Kalium zugegeben. Wenn die Schale die Temperatur des Bades angenommen hat, setzt man in Zwischenräumen von etwa 5 Minuten von dem Salze noch so lange zu, bis der Inhalt hellgelb geworden ist. Erhitzen, wenigstens längeres Erhitzen, der salzsäurehaltigen Masse vor dem Zugeben von chlorsaurem Kalium ist unstatthaft, da beim Vorhandensein von arseniger Säure Chlorarsen weggeht. Dies ist nicht der Fall, wenn die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt ist, wie es durch Zusatz von chlorsaurem Kalium geschieht. Es gilt daher durchweg als Regel, niemals eine Flüssigkeit, worin neben arseniger Säure Salzsäure vorhanden ist, zu erhitzen oder gar zu verdampfen [1].

Fig. 6.



[1]) Es kommt, worauf Fresenius zuerst aufmerksam gemacht hat, im Handel viel kohlensaures Natrium vor, welches durch Arsen verunreinigt ist. Ich habe selbst in kohlensaurem Natrium, welches aus Kryolith in einer Harburger Fabrik dargestellt und sonst rein war, Arsen gefunden. 10 g des Salzes gaben nach dem Auflösen in

Vermuthet man in den Objecten Quecksilberverbindungen, so empfiehlt es sich, zur Vermeidung von Verlusten — Quecksilberchlorid z. B. ist mit den Wasserdämpfen flüchtig — die Operation der Zerstörung in einem langhalsigen Kolben vorzunehmen. Baumert (Lehrbuch d. gerichtl. Chem., S. 59) wendet in jedem Falle (siehe Fig. 6) dazu einen mit einem seitlichen Tubulus, in den man eine Condensationsröhre *b* anbringt, versehenen Kolben *a* an und fügt das Kaliumchlorat dem Inhalte desselben, der Mischung aus der zu untersuchenden Masse und Salzsäure, in gesättigter wässeriger Lösung hinzu, mittelst eines Tropftrichters *c*, den er durch einen Kork in dem Halse des Kolbens befestigt. Die Condensationsröhre, die man in einen Abzug leiten kann, gewährt den weiteren Vortheil, dass man durch das etwa entweichende Chlor nicht belästigt wird.

Wenn der Inhalt der Schale die angegebene Beschaffenheit angenommen hat, nämlich hellgelb geworden ist, setzt man nochmals eine etwas grössere Menge chlorsaures Kalium hinzu, und nun erhitzt man, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist. Dann lässt man erkalten, bringt den Inhalt der Schale, verdünnt, wenn es nöthig scheint, auf ein genässtes weisses Filter [1]), bei grossen Quantitäten auch wohl auf ein leinenes Seihetuch, und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Er wird nicht weggegeben, sondern für eventuell weitere Untersuchung zurückgestellt. Wir wollen ihn mit R bezeichnen. Beträgt die durch Auswaschen erhaltene, in einem besonderen Gefässe aufgefangene Flüssigkeit viel, so verdampft man dieselbe in einer Porzellanschale, im Wasserbade, und mischt sie, nachdem sie concentrirter geworden, dem ersten Filtrate zu.

Das Wesen der ganzen Operation leuchtet dem Sachverständigen ein. Das Chlor, oder die Chlorverbindungen, welche beim Zusammentreffen von chlorsaurem Kalium und Salzsäure frei werden, wirken zersetzend auf die organischen Stoffe und verwandeln die oben aufgeführten Metalle, wie sie auch vorkommen mögen und selbst wenn sie in Form von Schwefelmetallen vorhanden sein sollten [2]), in Verbindungen, welche von der sauren Flüssigkeit gelöst werden. Nur etwas Chlorblei und schwefelsaures Blei, auch Chlorsilber und schwefel-

---

verdünnter reiner Schwefelsäure in dem Marsh'schen Apparate einen deutlichen Arsenspiegel. Das bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Verwendung kommende Salz muss deshalb ebenfalls vorher auf die Abwesenheit von Arsen geprüft werden. Ich verwende dabei ein solches, welches ich mir aus reinem Bicarbonat durch gelindes Glühen darstelle. — Hat man die zu zerstörenden Substanzen vorher zur Extraction der Alkaloide mit Weingeist behandelt (S. 121), so muss man diesen vor dem Zusatz des chlorsauren Kaliums durch Erwärmen vollständig verjagen. Ist in den zu zerstörenden Massen noch ein Rest von Alkohol enthalten, so wirkt das chlorsaure Kalium oft sehr heftig, unter Feuererscheinung und Explosion, ein.

[1]) Auch das Filtrirpapier muss auf seine Reinheit geprüft sein. Man verwende weisses; graues ist arsenhaltig vorgekommen. Man berücksichtige ferner, dass auch mit Permanentweiss (schwefelsaures Baryum) beschwertes Papier in den Handel gebracht wird. Endlich soll auch blei- wie kupferhaltiges Filtrirpapier vorgekommen sein.

[2]) Diese können durch Fäulniss der organischen Stoffe entstehen.

saures Baryum können ungelöst bleiben. Die Operation bietet keine Schwierigkeit dar, verlangt nur richtiges Gefühl für die Menge der anzuwendenden Agentien, den Grad der Verdünnung u. s. w. Man sei nicht sparsam mit der Salzsäure, denn nur in einer sehr stark sauren Masse vermag das chlorsaure Kalium zu wirken. Oft fehlt es an Säure, wenn man meint, dass es an chlorsaurem Kalium fehle. Die Portionen chlorsaures Kalium, welche man nach und nach einträgt, können, nach der Menge der Masse, etwa 0,5 bis 4 g betragen. Auf keinen Fall gehe man mit dem Salze zu verschwenderisch um, vermeide eine zu starke Chlorentwickelung; das Chlor, welches entweicht, kommt begreiflich der Operation nicht zu Gute. Sollte während der Operation der Inhalt der Schale, durch Verdunstung, zu dick werden, so setzt man etwas Wasser oder verdünnte Salzsäure zu. Ein grosser Ueberschuss an Salzsäure ist aber am Ende der Operation zu verdampfen, zweckmässig unter jeweiligem Zusatz von Wasser [1]).

Das Verfahren, die organischen Stoffe, bei der Untersuchung von Speisen, Contentis u. s. w. auf Metalle, mittelst chlorsauren Kaliums und Salzsäure zu zerstören, hat mit Recht alle früher zu diesem Zwecke vorgeschlagenen und angewandten Verfahren verdrängt und auch neueren Verfahren gegenüber bis jetzt noch seinen Platz behauptet. Jene älteren Verfahren haben daher nur noch historisches Interesse, und manche derselben dürfen allein nach dem damaligen Stande der Wissenschaft beurtheilt werden, erscheinen jetzt ganz unzulässig [2]).

---

[1]) Nach den oben erwähnten Versuchen von R. Fresenius entweichen aus einer etwa aus gleichen Theilen Salzsäure (spec. Gew. 1,12) und Wasser bestehenden Flüssigkeit, auch wenn diese das Arsen als Arsensäure enthält, bei längerem, wallendem Kochen Spuren von Arsen. Sorgt man aber bei der „Zerstörung" der organischen Substanzen dafür, dass die gesammte Salzsäure nicht mehr als ein Drittel der im Ganzen vorhandenen Flüssigkeit beträgt, also höchstens etwa 8,5 Proc. Salzsäure enthält, und ersetzt man das bei längerem Erhitzen und dem späteren Verdampfen des Ueberschusses an Säure entweichende Wasser von Zeit zu Zeit, so kann man mit völliger Gewissheit behaupten, dass Arsen — und auch wohl Antimon — bei der Operation nicht verloren geht. Aber selbst dann, wenn Salzsäure vom spec. Gew. 1,12 ganz unverdünnt angewandt wird, ist die sich verflüchtigende Menge Arsen immer nur eine minimale, wofür ich oben den Nachweis geliefert habe. Bei Gegenwart von Quecksilberchlorid in der Flüssigkeit (S. 167) hat man diese ohne Weiteres mit Schwefelwasserstoff zu behandeln; beim Eindampfen derselben würde sich Quecksilberchlorid verflüchtigen.

[2]) Sie sind von J. Otto während seiner Praxis alle durchgemacht. Man rührte die Substanzen mit Wasser an und leitete tagelang Chlorgas durch die Flüssigkeit. — Um die Substanzen der Einwirkung des Chlorgases zugänglicher zu machen, kochte man dieselben auch wohl mit Kalilauge bis zur möglichst vollständigen Auflösung, säuerte die Lösung mit Salzsäure an, wobei eine flockige Ausscheidung erfolgte, und behandelte nun die Flüssigkeit mit Chlorgas. — Gar nichts werth war das Verfahren, die vorstehend erwähnte alkalische Lösung mit Salzsäure zu übersättigen und die saure Flüssigkeit von dem, was sich ausgeschieden, zu trennen. Beim Kochen der Proteïnstoffe (Eiweisskörper) mit Kalilauge entsteht bekanntlich Schwefelkalium, das beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure Schwefelwasserstoff giebt.

Das Verfahren ist selbstverständlich auch anwendbar, wenn Leichen zu untersuchen sind, welche schon seit Monaten oder Jahren begraben

---

Durch diesen wurden Arsen und andere Metalle als Schwefelmetalle gefällt, der Untersuchung entzogen. J. Otto hat zuerst hierauf aufmerksam gemacht, nachdem ihm Arsen bei einer Untersuchung nach diesem Verfahren entgangen war. — Dass die anhaltende Digestion der Substanzen mit Salzsäure, um die Metalle und namentlich die arsenige Säure in Lösung zu bringen, unzulässig ist, liegt jetzt auf der Hand. Es kann dabei viel Arsen als Chlorarsen fortgehen, abgesehen davon, dass die Salzsäure nicht auf Schwefelmetalle, so nicht auf Schwefelarsen, wirkt, und dass eine sehr unvollständige Zersetzung der organischen Stoffe stattfindet. Verbessert wurde das Verfahren dadurch, dass man die Digestion mit der Salzsäure in einer Retorte ausführte, den Rückstand, zur möglichsten Ausfällung organischer Stoffe, mit Weingeist behandelte und den alkoholischen Auszug mit dem Destillate mischte. — Mohr hat vor einiger Zeit wieder der Behandlung der Untersuchungsobjecte mit Salzsäure vor der mit freiem Chlor das Wort geredet (vergl. seine Chemische Toxikologie, Braunschweig 1874, S. 47 ff.), um die Beantwortung der Frage, ob Arsen, Quecksilber, Kupfer, Blei u. a. m. in Form von nicht giftigen, in Salzsäure unlöslichen Verbindungen, z. B. Schwefelarsen, Zinnober, Kupferkies, Bleiglanz, oder als giftige, in Salzsäure lösliche Verbindungen in jenen enthalten sind, zu ermöglichen. Nun wissen wir aber, dass Auripigment regelmässig arsenige Säure enthält und durch faulende organische Substanzen zu Arsen und arseniger Säure reducirt wird, sowie dass, umgekehrt, gefälltes Schwefelarsen, ja selbst — wenn auch nicht so leicht — Auripigment sich in Gegenwart solcher Substanzen zu arseniger Säure, sogar zu Arsensäure zu oxydiren vermag (vergl. Ossikovsky: „Ueber das Schwefelarsen als Gift und seine Bedeutung für gerichtliche Fragen,“ Journ. f. pr. Chem. [3. Reihe] Bd. 22, S. 323). Nachdem Selmi und dann auch Bischoff (Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medicin, 1882; J. A. Pharm. Ztg. 1882, Nr. 77) nachgewiesen haben, dass unter dem Einfluss von Bacterien arsenige Säure zu Arsenwasserstoff reducirt wird, muss man sogar die Möglichkeit einer Reduction von (etwa in Ockerfarben enthaltenem) arsensaurem Eisenoxyd in faulenden Materien und — beiläufig sei auch darauf aufmerksam gemacht — die Möglichkeit einer Verringerung des Arsengehaltes derartiger Substanzen zugeben. — Danger und Flandin empfahlen die Zerstörung der organischen Stoffe durch concentrirte Schwefelsäure. Die Substanzen (das Verfahren wurde vorzüglich für Organe empfohlen) wurden in einer Porzellanschale mit $^1/_6$ bis $^1/_4$ ihres Gewichtes der Säure erhitzt. Anfangs entsteht ein schwarzer Brei, aber bei fortgesetztem Erhitzen wird dieser in eine Masse vom Ansehen trockner Kohle verwandelt. Man erkennt sofort, dass bei diesem Erhitzen alles Arsen als Chlorarsen weggehen kann, weil es in den Substanzen nie an Kochsalz, überhaupt Chloriden fehlt. Ich will deshalb von der weiteren Behandlung der kohligen Masse, aus welcher allerdings ein wasserklarer Auszug zu erhalten war, nicht reden. — Pouchet empfiehlt zur Zerstörung ein Gemenge von saurem schwefelsaurem Kalium und rauchender Schwefelsäure, dem eventuell etwas Salpeter zugesetzt wird, eine Methode, die schon wegen der grossen Menge der dabei erforderlichen Schwefelsäure (es soll eine dem Gewichte der Objecte gleiche Menge der Säure angewandt werden) und da der Ueberschuss dieser später ohne Verflüchtigung von giftigen Metallverbindungen kaum zu beseitigen sein dürfte, nicht empfohlen werden kann, wenigstens nicht, wenn man den üblichen Weg der Fällung der Metallverbindungen durch Schwefelwasserstoff u. s. w. beibehalten will. Pouchet empfiehlt dazu die Elektrolyse, wodurch aber keineswegs alle Metalle, auf welche Rücksicht genommen werden muss, abgeschieden werden. — Verryken hat sogar vor einiger Zeit den Vorschlag gemacht, die organische Substanz in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase mittelst eines langsamen Stromes von Sauerstoff zu verbrennen! — Beachtenswerth dagegen scheint mir die von Jeserich beschriebene, angeblich von Sonnenschein

waren. Man ist dann meistens genöthigt, die ganze Masse der durch Fäulniss in einen Brei verwandelten oder auch eingetrockneten Weichtheile der Untersuchung zu unterwerfen. Man trennt die Weichtheile und namentlich die, welche die Unterleibsorgane gewesen sein können, von den Knochen und behandelt sie mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium. Bisweilen muss man auch die Knochen in den Kreis der Untersuchung ziehen (siehe unten). Dass sich in den Knochen stets eine geringe Menge Arsen finde, wie es zu einer Zeit, besonders von Orfila und Couerbe, wenn ich nicht irre, behauptet wurde, hat sich nicht bestätigt [1]).

---

zuerst angewandte Methode (Repert. d. anal. Chem. II, 379) der Zerstörung der organischen Substanzen durch Behandeln mit Chlorsäure unter Zusatz von Salzsäure. Man rührt die eventuell gut zerkleinerten Massen mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei an, erwärmt langsam und vorsichtig auf dem Wasserbade, während dessen man in kleinen Portionen nach und nach Chlorsäure hinzufügt. Wenn die Masse aufgetrieben, schwammartig, erscheint, was nach verhältnissmässig kurzer Zeit der Fall sein wird, dann setzt man ihr, wiederum langsam und in kleinen Antheilen, Salzsäure hinzu, welche sich mit der Chlorsäure zu freiem Chlor (und Wasser) umsetzt, wovon ersteres, weil es in den feinsten Gewebstheilen entsteht, in kürzester Zeit eine ausserordentlich weit gehende Zerstörung bewirkt. Um Verflüchtigung von Chlorarsen u. a. m. vorzubeugen, sorge man dafür, dass im zweiten Theile der Operation die Chlorsäure stets im Ueberschuss vorhanden ist (was man leicht daran erkennt, dass eine Probe der Masse auf Zusatz von Salzsäure Chlor entwickelt) und hüte sich, die nachherige Concentration der erhaltenen Flüssigkeit zu weit zu treiben, da dann die etwa noch vorhandene freie Chlorsäure leicht zu energisch, ja unter Feuererscheinung einwirken könnte. Es ist mir übrigens in meiner Praxis noch kein Fall vorgekommen, wo ich die Zerstörung thierischer wie pflanzlicher Objecte nicht durch Anwendung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure in durchaus genügender Weise hätte erreichen können, d. h. nicht in der Lage gewesen wäre, die Massen durch jene Agentien so weit zu destruiren, aufzuschliessen, dass alle etwa darin enthaltenen und überhaupt in Lösung überzuführenden Metallverbindungen quantitativ in Lösung gebracht wären. Am leichtesten lassen sich animalische Substanzen zerstören. Wenn dieselben sehr blutreich sind, so resultirt keine hellgelbe, sondern, in Folge des Eisengehaltes des Blutes, dunkel bis braungelb gefärbte Flüssigkeit. Zucker, Mehl und Stärkemehl enthaltende Massen geben auch in der Regel keine hellgelbe Flüssigkeiten, und diese färben sich, meistens beim Eindunsten, noch dunkler, was aber die spätere Abscheidung der Metalle aus ihnen durchaus nicht beeinträchtigt. Wenn gegen das Verfahren der Zerstörung mit Kaliumchlorat und zu Gunsten der Verwendung in Chlorsäure geltend gemacht wird, dass jene Methode den Objecten Kaliumsalze zuführe und so den Nachweis der letzteren erschwere, so dürfte dem gegenüber zu sagen sein, dass man, um solche Verbindungen nachzuweisen (Jeserich führt aus seiner Praxis Kleesalz und Kaliseife an), doch wohl die Objecte nicht einer „Zerstörung“ unterwirft. Man erhielt von dem nunmehr verstorbenen Dr. Lagrange in Berlin (Georgenstrasse 32) eine für den Zweck durchaus geeignete, reine Chlorsäure. Ich erwähne noch, dass das im Handel vorkommende Präparat häufig barythaltig sein soll.

[1]) Man hat bekanntlich in fast allen ocherigen Absätzen der Eisenwässer Arsen aufgefunden. Von der Ansicht ausgehend, dass das Vorkommen des Arsens in keinem Zusammenhange stehe mit dem Vorhandensein des Eisens, dass das sich ausscheidende Eisenoxyd nur als Fällungsmittel für die arsenige Säure diene und dieselbe unseren Reagentien zugänglich mache, dachte J. Otto, es müsse sich Arsen in allen Ab-

In dem fraglichen Falle, nämlich bei der Untersuchung von Leichen auf Arsen, ist aber auch noch ein anderes, von Wöhler und v. Siebold angegebenes Verfahren, die organischen Stoffe zu zerstören, anwendbar und von denselben besonders für nicht zu alte Leichen empfohlen. Die Weichtheile werden in einer grossen Schale von echtem Porzellan, die auf einem Sandbade steht, mit mässig starker, reiner Salpetersäure übergossen und unter Umrühren, mit Hülfe von Wärme, nach und nach so zerstört und aufgelöst, dass eine gleichförmige breiartige Masse entsteht. Diese wird nun mit einer concentrirten Lösung von reinem Aetzkali oder kohlensaurem Kalium gesättigt und dann mit noch ungefähr ebenso viel als das Gewicht der Weichtheile betrug fein zerriebenen, reinen Salpeters vermengt. Die ganze Masse wird hierauf, unter beständigem Umrühren, möglichst zur Trockne verdampft und der trockne Rückstand schliesslich nach und nach, in kleinen Antheilen, in einen neuen und durch Auskochen mit Säure sorgfältig gereinigten, bis zum schwachen Glühen erhitzten, hessischen Tiegel eingetragen. Hierdurch wird alle organische Substanz verbrannt und das Arsen, wenn es vorhanden war, in arsensaures Kalium, welches feuerbeständig ist und in der verbrannten Masse bleibt, verwandelt. Es ist wichtig und nicht ganz leicht, die richtige Menge von Salpeter zu treffen. Nimmt man zu wenig, so bleibt organische Substanz unverbrannt, und es kann sich dann aus der kohlehaltigen Masse Arsen verflüchtigen; nimmt man zu viel, so wird nachher die weitere Behandlung der Masse viel schwieriger. Am besten ist es, mit dem Gemische vorläufig kleine Proben zu machen, indem man es in einen kleinen glühenden Tiegel wirft und beobachtet, ob die Masse nach der Verpuffung vollkommen weiss ist. So lange sie schwarz, kohlehaltig bleibt, muss mehr Salpeter zugemischt werden.

Die Masse, welche nach der Verpuffung im Wesentlichen kohlensaures, salpetersaures und salpetrigsaures Kalium enthält und arsensaures Kalium enthalten kann, wird mit der kleinsten zur Lösung des Löslichen erforderlichen Menge siedenden Wassers behandelt und die Lösung, ohne dass man sie von dem darin suspendirten kohlensauren Calcium und der Kieselerde, überhaupt dem Ungelösten, abfiltrirt, in einer Porzellanschale mit so viel concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, dass dadurch beim Erhitzen des entstehenden Salzbreies alle salpetrige Säure und Salpetersäure vollständig ausgetrieben werden. Auf diesen Umstand hat man sehr zu achten.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit wenigem kalten Wasser angerührt und die Flüssigkeit von der grossen Menge des schwefelsauren Kaliums abfiltrirt. Letzteres wird mit kaltem Wasser abgewaschen. Das Filtrat, gemischt mit dem Waschwasser, wird nun weiter verarbeitet; es ist natürlich völlig frei von organischen Stoffen.

---

lagerungen aus Wasser finden. Er liess deshalb Kesselstein aus einem Dampfkessel auf Arsen untersuchen, und gleich bei der ersten Untersuchung wurden aus 750 g desselben schöne und deutliche Arsenflecke auf Porzellan erhalten. v. Poellnitz fand ausserdem Kupfer, Blei, Zinn, die natürlich, zum Theil wenigstens, durch die Röhrenleitung hineingekommen sein werden, auch Antimon war vorhanden. Verhältnissmässig noch weit mehr Arsen gab der Kesselstein aus dem Theekessel einer Küche; 300 g davon lieferten einen starken Arsenspiegel in der Glasröhre und grosse deutliche Flecken auf Porzellan. Man wird sicher in fast allen Brunnenwässern und Quellwässern Arsen finden, wenn man nur hinreichend grosse Mengen davon verarbeitet.

In dem Falle, wo, bei längerem Verweilen der Leichen in der Erde, die Weichtheile vollständig oder bis auf geringe Ueberreste verschwunden sind, muss man auch die Knochen in den Bereich der Untersuchung hineinziehen. Man operirt nach Sonnenschein[1]) auf folgende Weise. Nachdem man die Knochen von etwa anhängenden mumificirten Massen sorgfältig befreit, dann zerkleinert hat, werden sie in etwa 7 cm lange,

[1]) Vergl. dessen interessanten Aufsatz: „Ueber die Verbreitung des Arsens in der Natur" im Archiv der Pharmacie, Bd. CXLIII, S. 245. Nach Sonnenschein findet keine gleichmässige Vertheilung des Arsens in dem Skelette statt, es enthalten vielmehr die Beckenknochen, sowie die benachbarten Rückenwirbel etwas mehr als die übrigen Knochen, wahrscheinlich, weil sich bei der gewöhnlichen Lage der Leichen der Inhalt der inneren Weichtheile bei dem fortschreitenden Fäulnissprocesse auf die darunter liegenden Knochen ergiesst und von diesen aufgesogen wird. Was die Vertheilung des Arsens im Körper nach geschehener Einverleibung anbelangt, so verdient wohl noch hervorgehoben zu werden, dass nach neueren Untersuchungen nicht nur in Leber und Nieren, sondern auch im Gehirn, bei langsamen wie bei acuten Vergiftungen, eine Anhäufung des Giftes stattfindet. Auf diese Organe hat also eventuell der Experte auch sein Augenmerk zu richten. Sehr interessante Beiträge zur Frage nach der Vertheilung der Gifte im Organismus des Menschen in Vergiftungsfällen hat Bischoff geliefert (vergl. dessen Abhandlung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 16, S. 1337). Wird in einer Leiche, welche bereits begraben war, Arsen gefunden, so verlangt gewöhnlich das Gericht auch eine Prüfung der Erde, in welche der Sarg gebettet war, auf Arsen. Man hat die Möglichkeit, dass Arsen durch Imbibition aus arsenhaltiger Kirchhofserde in Leichen gelangen könne, meines Erachtens, weit überschätzt. Berücksichtigt man, dass das Arsen wohl in den meisten Fällen in dem Erdboden in unlöslicher Form enthalten ist, so erscheint es in hohem Grade unwahrscheinlich, dass einer Leiche durch den Sarg hindurch Arsen mitgetheilt werden kann. Eine solche Mittheilung würde erst dann für möglich gehalten werden können, wenn die Leiche direct mit dem Erdboden in Berührung kam, also der Sarg zerfallen war. Auch haben Versuche von Sonnenschein bewiesen, dass Fleisch, welches längere Zeit in arsenhaltiger Erde vergraben war, nach sorgfältiger Entfernung derselben, kein Arsen enthielt. Ich stimme Casper bei, wenn derselbe es eher für möglich hält, dass umgekehrt aus der Leiche beim Verweilen im Erdboden Arsen fortgewaschen werden kann. Ich will bemerken, dass die Erde unseres St. Andreas-Kirchhofes (ein schwach lehmhaltiger Sand), den Untersuchungen von Grote zu Folge, nicht unbeträchtliche Mengen von Arsen enthält. Dass aber die Gefahr einer Aufnahme desselben von den in dieser Erde ruhenden Leichen eine sehr geringe ist, geht daraus hervor, dass in einer Leiche, welche 12 Jahre lang dort gelegen hatte, nicht die leiseste Spur Arsen von Grote nachgewiesen werden konnte. Und doch war der Sarg vollkommen zerfallen! Immerhin gebe ich aber, namentlich dem lesenswerthen Aufsatze von E. Ludwig und J. Mauthner: „Ueber das Vorkommen von Arsen in Friedhoferden" (Wiener klin. Wochenschr., 1890, Nr. 36) gegenüber zu, dass man nicht wird umhin können, mit der Möglichkeit zu rechnen, dass eine Friedhoferde das Arsen in einer Verbindungsform enthalte, die spurenweise in Wasser oder namentlich in ammoniakhaltigem Wasser löslich ist, daher der Erde und dem Sarginhalte zugeführt werden kann. Diese Möglichkeit dürfte dann besondere Berücksichtigung verdienen, wenn in exhumirten Leichen nur Spuren von Arsen gefunden werden. In solchen Fällen ist die Frage nach der Herkunft des Arsens nur dann völlig sachgemäss zu erledigen, wenn eine umfassende Untersuchung der Friedhoferde vorgenommen wird, falls diese überhaupt arsenhaltig ist. Dann genügt der Nachweis, dass die Erde Arsen enthält, allein noch nicht, es muss auch festgestellt werden, ob dieses Arsen durch Wasser oder durch ammoniakhaltiges Wasser ausgezogen werden kann oder nicht.

10 mm im Lichten weite, an einer Seite zugeschmolzene Röhren aus bleifreiem, schwer schmelzbarem Glase (böhmische Verbrennungsröhren) hineingebracht, mit concentrirter Salzsäure (1,104 bis 1,12 spec. Gew.) übergossen, so dass die Röhren ungefähr zu $^2/_3$ angefüllt sind, und das Gemisch unter Zusatz von einigen Körnchen chlorsauren Kaliums — um Verflüchtigung von Arsenchlorür zu verhüten — Anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei etwa 50° C. im Wasserbade so lange erwärmt, bis alle Kohlensäure aus den Knochen ausgetrieben ist und die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht. Hierauf werden die Röhren sorgfältig vor der Gebläselampe zugeschmolzen und sodann in siedendem Wasser so lange erhitzt, bis die Knochen zu einem gallertartigen Brei zergangen sind [1]). Dann öffnet man die Röhren und behandelt den Inhalt, wie beschrieben, weiter mit chlorsaurem Kalium.

Gehen wir nun wieder zu der Flüssigkeit zurück, welche durch Behandeln der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium resultirte. Wurde die Behandlung mit gehöriger Sorgfalt, wie angegeben, ausgeführt, so ist diese Flüssigkeit gelblich, vollkommen klar. In derselben lassen sich nun schon einige Metalle mit Sicherheit durch Reagentien vorläufig erkennen, wenn sie in nicht zu kleiner Menge darin vorkommen.

Eine Probe der Flüssigkeit mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse versetzt, wird blau, wenn Kupfer zugegen ist. Die Färbung zeigt sich am deutlichsten, wenn man hinter das Probeglas ein Stück weisses Papier hält. Das Blau zieht sich um so mehr ins Grün, je mehr gelb die Flüssigkeit ist. — Blankes Eisen (eine polirte, abgeriebene, reine Federmesserklinge oder starke Stricknadel) wird verkupfert. — Blutlaugensalz ist hier zur Erkennung von Kupfer fast nie anwendbar, weil fast stets Eisensalz vorhanden ist, das die Reaction ganz undeutlich macht.

Die Gegenwart von Blei in der Flüssigkeit kann durch Schwefelsäure erkannt werden. Man giebt zu einer Probe nach und nach, tropfenweise, reine, etwas verdünnte Schwefelsäure; eine entstehende weisse Trübung spricht für das Vorhandensein von Blei. Bringt ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure in der verdünnten Probe sogleich eine weisse Fällung hervor, so ist ein Baryumsalz vorhanden (kohlensaures Baryum ist sehr giftig. Schwefelsaures Blei wird beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt und löst sich in sogenanntem basisch-weinsaurem Ammon [2]) auf. Schwefelsaures Baryum

[1]) Hierzu waren bei einem von Grote ausgeführten Versuche 36 Stunden erforderlich. Jede Röhre war mit 12,5 g Knochen beschickt worden. Die Knochen stammten von einer Leiche, welche 12 Jahre in der Erde gelegen hatte. Die Leichtigkeit, mit welcher die Knochen von der Säure aufgelöst werden, hängt begreiflich von der Beschaffenheit der Knochen ab. Mir sind Knochen vorgekommen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Drucke in Salzsäure nach kurzer Zeit auflösten.

[2]) Durch Uebersättigen einer wässerigen Lösung von Weinsäure mit Ammoniakflüssigkeit zu erhalten.

ist unlöslich in basisch-weinsaurem Ammon und wird durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt.

Auch Quecksilber wird sich in der Flüssigkeit durch Zinnchlorür, das weisse Trübung hervorbringt, und durch Kupfer, das amalgamirt wird, erkennen lassen (siehe unten).

Mag man nun durch diese vorläufige Prüfung die Gegenwart des einen oder anderen Metalles erkannt haben oder nicht, es wird nun zur Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff geschritten. Von den Metallen, nach denen wir suchen, werden Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Blei, Quecksilber aus saurer Flüssigkeit gefällt, als Schwefelmetalle; nicht gefällt werden: Zink, Chrom und Baryum.

Man leitet durch die hinreichend verdünnte Flüssigkeit, die sich in einem Kolben befindet, welcher erhitzt werden kann, anhaltend einen langsamen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas.

Darstellung arsenfreien Schwefelwasserstoffs und Prüfung desselben. Man pflegte früher das Schwefelwasserstoffgas bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen unbedenklich aus rohen Materialien, gewöhnlich aus dem Schwefeleisen des Handels mittelst roher Schwefelsäure oder Salzsäure darzustellen, weil man wohl die Entstehung von Arsenwasserstoffgas in einer Flüssigkeit, worin sich Schwefelwasserstoff entwickelt, nicht für möglich hielt. Das häufige Auffinden geringer Mengen von Arsen bei Uebungsanalysen von Seiten der Praktikanten in arsenfreien Objecten veranlasste J. Otto schon vor Jahren, der Quelle desselben nachspüren zu lassen, und so fand Kubel, dass dem aus unreinen, arsenhaltigen Materialien dargestellten Schwefelwasserstoffgase stets Arsenwasserstoffgas beigemengt ist. Als gewöhnliches Schwefeleisen, aus den Hütten von Oker am Harz, durch reine, arsenfreie Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt, das sich entwickelnde Gas, nach sorgfältigem Waschen, in erwärmte, reine, arsenfreie Salpetersäure eingeleitet wurde, resultirte eine Flüssigkeit, die, mittelst des Marsh'schen Apparates geprüft, stets schwache Arsenspiegel gab; weit stärkere Spiegel lieferte ein Schwefelwasserstoffgas, welches aus demselben Schwefeleisen, aber unter Anwendung von arsenhaltigen Säuren dargestellt wurde. Etwas später fand auch Myers bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases, dass Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur neben einander bestehen können, und dass das aus unreinen arsenhaltigen Materialien entwickelte Schwefelwasserstoffgas Arsenwasserstoff enthält. Myers (Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. CLIX, S. 127) ist der Ansicht, dass nicht der Arsengehalt des Schwefeleisens, sondern der der Säuren die Bildung des Arsenwasserstoffs veranlasse. Er nimmt an, dass das Schwefelwasserstoffgas zunächst aus der arsenigen Säure oder dem Chlorarsen der Säuren Arsentersulfid erzeuge und dass dieses sodann durch den, in Folge des Gehaltes des Schwefeleisens an metallischem (ungeschwefeltem) Eisen sich entwickelnden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff reducirt werde. Wasserstoff *in statu nascendi* entwickelt, wie Myers fand, aus frisch gefälltem (von arseniger Säure freiem) Arsentersulfid Arsenwasserstoff, neben Schwefelwasserstoff. Ich kann diese Angabe bestätigen und hinzufügen, dass compactes (vorher geschmolzenes) Sulfid durch nascirenden Wasserstoff nicht zerlegt wird. Aber ich glaube, gestützt auf das Resultat der oben erwähnten

Kubel'schen Versuche, bei welchen aus rohem Schwefeleisen durch reine Säuren ein arsenwasserstoffhaltiges Schwefelwasserstoffgas erhalten wurde, dass auch das Arseneisen des Schwefeleisens Veranlassung zum Auftreten von Arsenwasserstoff geben kann. Wie nun aber auch die in Rede stehende Verbindung sich bilden möge — in jedem Falle ist ein arsenwasserstoffhaltiges Schwefelwasserstoffgas für gerichtlich-chemische Untersuchungen nicht anwendbar. Kommen nämlich in der mit solchem Gase nicht selten, um Sättigung zu erzielen, stundenlang zu behandelnden Flüssigkeit Verbindungen vor, die auf Arsenwasserstoff oxydirend wirken können, z. B. leicht reducirbare Metalloxyde oder Chloride — wie Antimonchlorid, Kupferchlorid, Eisenchlorid — so ist mindestens die Möglichkeit, dass auch bei Abwesenheit von Arsen in der Flüssigkeit ein arsenhaltiger Niederschlag entsteht, nicht ausgeschlossen. Ebenso wenn die Flüssigkeit, welche mit dem Gase behandelt werden soll, noch Spuren von Chlor oder Oxyde desselben (herrührend von der Zerstörung der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium), vielleicht auch, wenn sie organische, der Reduction fähige Producte der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf die Objecte enthält. Es ist deshalb unerlässlich, das Schwefelwasserstoffgas bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen aus reinen, arsenfreien Materialien darzustellen. Ich empfehle, dasselbe aus Schwefelcalcium, welches man sich leicht durch Glühen von Gyps mit Kohle bereiten kann, durch reine Salzsäure zu entwickeln. Zur Darstellung des Schwefelcalciums macht man aus 7 Thln. entwässertem Gyps, 3 Thln. Kohlenpulver und 1 Thl. Roggenmehl mit Wasser einen steifen Brei, formt daraus Kugeln oder Cylinder, trocknet diese völlig aus und glüht sie bei starker Hellrothgluth. Bringt man diese Kugeln in eine Woulf'sche Flasche, übergiesst sie mit Wasser und lässt zu der Mischung aus einer mittelst eines Korkes in dem einen Tubulus der Entwickelungsflasche angebrachten Hahntrichterröhre tropfenweise reine Salzsäure fliessen, so erhält man einen gleichmässigen Strom reinen, von Arsen freien Schwefelwasserstoffgases. Nach dem sehr zweckmässigen Vorschlage von Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 26, S. 339) rührt man von dem auf angegebenen Wege erhaltenen Schwefelcalcium 4 Thle. mit 1 Thl. gebranntem Gyps unter Zusatz der erforderlichen Menge Wasser zu einem dicken Brei an, streicht diesen in flache, viereckige Papierkapseln, nimmt die erhärtete, aber noch feuchte Masse heraus, schneidet die etwa 15 mm dicken Scheiben in Würfel und trocknet sie bei gelinder Wärme. Diese zersetzt man dann im Kipp'schen Apparate (s. u. Fig. 14) mittelst Salzsäure. Mohr hat in seiner „Chemischen Toxikologie für gerichtliche Untersuchungen" vorgeschlagen, das Gas aus Schwefelbaryum zu entwickeln. Ihm scheint es allerdings dabei mehr auf die Gewinnung eines von Wasserstoff freien, als eines überhaupt reinen Schwefelwasserstoffs anzukommen. Schwefelwasserstoff, welcher Wasserstoff enthält, wird begreiflich nicht so leicht von Flüssigkeiten aufgenommen, als das davon freie Gas. Analog dem Schwefelcalcium lässt sich das Schwefelbaryum durch Glühen von fein zertheiltem, gefälltem Baryumsulfat (Permanentweiss) mit Kohle darstellen. Ein zu dem Zwecke sich recht wohl eignendes Präparat erhält man, worauf mich gütigst Herr Dr. Bischoff in Berlin aufmerksam gemacht hat, aus der bekannten Kunheim'schen Fabrik ebendaselbst, wo dasselbe zur Darstellung von Rhodanbaryum verwerthet wird, zu dem billigen Preise von 3 Mk. für 20 kg. Das von dort bezogene Material stellt eine schwarze bis grauschwarze, lockere, mit weissen Partikelchen durchsetzte, gröbliche Masse dar, die allerdings nicht

gerade reich an Schwefelbaryum ist. Aus 1 kg derselben, worin überhaupt beiläufig 38 Proc. von in Salzsäure löslichen Stoffen enthalten waren, liessen sich mittelst Salzsäure (1,12 spec. Gew.) 60 g = 40 Normallitern arsenfreier Schwefelwasserstoff entwickeln. Ein unmittelbar für die Verwendung im Kipp'schen Apparate geeignetes Schwefelbaryum erhält man auf folgende Weise. Ein inniges Gemenge von 100 Thln. gemahlenem Schwerspath mit 25 Thln. Steinkohlenpulver und 20 Thln. Kochsalz wird mit Wasser zu einer schwach feuchten, in der Hand sich eben ballenden Masse angerührt, die man in Thontiegel einstampft und bei gelinder Wärme trocknet. Dann werden die Tiegel, nachdem ihr Inhalt mit einer Schicht groben Kohlenpulvers bedeckt ist, bis auf eine kleine Oeffnung geschlossen und mehrere Stunden bis zur beginnenden Weissgluth erhitzt. Sobald die Hitze zurückgegangen ist, nimmt man die Tiegel aus dem Ofen, lässt sie rasch erkalten und entleert sie durch Umstürzen. Den Inhalt zerschlägt man in Stücke von passender Grösse.

Erwähnung verdient hier endlich von den sonst noch zur Gewinnung eines arsenfreien Gases vorgeschlagenen Methoden eine von O. Jacobsen und O. Brunn (Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. 20, S. 1999 u. Bd. 21, S. 2546) angegebene Methode, die darauf beruht, dass man das aus den üblichen Materialien (gewöhnlichem Schwefeleisen u. s. w.) entwickelte, arsenhaltige Gas durch Jod desarsenirt, welches in trockenem Zustande das Schwefelwasserstoffgas nicht verändert, mit dem Arsenwasserstoff desselben aber nach Gleichung: $AsH_3 + 6J = AsJ_3 + 3HJ$ Arsenjodür und Jodwasserstoff (mit etwa vorhandenem Antimonwasserstoff Jodantimon u. s. w.) bildet. Das zu reinigende Gas wird, nachdem es mittelst Chlorcalcium annähernd getrocknet ist, durch eine etwa 40 cm lange, 12 mm weite Glasröhre geleitet, in welcher sich schichtweise zwischen Glaswolle vertheilt 3 bis 5 g gröblich zerriebenes Jod befinden, die eine etwa 15 cm lange Schicht zu bilden haben. Zur Beseitigung des hierbei auftretenden Jodwasserstoffs wird das desarsenirte Gas schliesslich durch Wasser oder Jodkaliumlösung gewaschen. Das Jod trocknet man nicht völlig aus, da es für die in Rede stehende Reaction nur förderlich ist, wenn sich die Jodpartikelchen während der Operation mit einer schwachen Schicht einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure überziehen. Um nachträglich den Beweis dafür liefern zu können, dass das gereinigte Gas frei von Arsen (und Antimon) zur Anwendung gelangte, schaltet man noch ein zweites kürzeres, ebenfalls etwas Jod enthaltendes Rohr ein, welches nach der Benutzung zugeschmolzen und aufbewahrt werden kann. Wird der Inhalt dieses Rohres in Wasser suspendirt und mit arsenfreiem Schwefelwasserstoff behandelt, so wird das freie Jod in Jodwasserstoff verwandelt ($J_2 + H_2S = 2HJ + S$), das Jodarsen unter Bildung von Schwefelarsen zerlegt. Der entstehende, in jedem Falle zum überwiegenden Theil aus Schwefel bestehende Niederschlag wird dann auf einen etwaigen Gehalt an Schwefelarsen in der Weise geprüft, dass man ihn mit Salpetersäure behandelt, die entstehende Lösung zur völligen Verflüchtigung der überschüssigen Salpetersäure eindampft und den Rückstand nach der Aufnahme in Wasser in den Marsh'schen Apparat bringt.

Was nun den Werth dieses Desarsenirungsverfahrens für die gerichtliche Chemie anlangt, so kann ich mich nicht dazu entschliessen, dasselbe so unbedingt zu empfehlen, als das der Darstellung des Schwefelwasserstoffgases aus Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum. Schon der Umstand, dass das auf diesem Wege erzeugte Gas von vornherein arsenfrei ist, dürfte letzterem Verfahren unleugbar den Vorzug vor dem anderen geben. Wenn

auch unter normalen Bedingungen, vorausgesetzt, dass das arsenhaltige Gas in genügende Berührung mit dem Jod gelangt und in nicht zu schnellem Tempo die Reinigungsröhre passirt, dessen völlige Desarsenirung sich vollziehen wird — wie dann, wenn dieses einmal aus irgend welchen Gründen nicht geschieht, falls z. B. solche Verschiebungen der Jodschichten eintreten, dass das Gas nicht mehr die hinreichende Berührung mit denselben findet, oder wenn der Gasstrom einmal sich zu sehr beschleunigt? Dann wird man allerdings dieses durch die Controljodröhre nachweisen können, doch aber über die Herkunft einer etwa in den Objecten gefundenen geringen Menge Arsens keine sichere Auskunft geben können, so einen vielleicht wesentlichen Theil des Untersuchungsmaterials verloren haben! H. S. Skraup, der sich neuerdings mit dem Jacobsen'schen Desarsenirungsverfahren eingehend beschäftigt hat (siehe dessen Aufsatz: Ueber die Methode von Jacobsen und Brunn zur Reinigung von arsenhaltigem Schwefelwasserstoff durch Jod; Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereins, Nr. 2 vom 10. Jan. 1896), giebt an, dass, entgegen der Angabe von Jacobsen, bei zu raschem Schwefelwasserstoffstrome keine völlige Desarsenirung des Gases erzielt wird, und der Umstand, dass gar nicht selten die Praktikanten meines Laboratoriums bei Uebungs- oder Examenanalysen in arsenfreien Objecten, bei Anwendung von aus gewöhnlichem Schwefeleisen u. s. w. dargestelltem und nach Jacobsen gereinigtem Schwefelwasserstoff und im Uebrigen arsenfreien Reagentien, kleine Mengen Arsen fanden, giebt wenigstens dem Verdachte Raum, dass nicht immer die Jacobsen'sche Methode ein absolut arsenfreies Gas liefert. Deshalb empfehle ich nach wie vor, das Gas aus Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum darzustellen; diese Methode liefert bestimmt ein arsenfreies Gas. Wer sich übrigens verpflichtet fühlt, durch einen besonderen Versuch festzustellen, dass dem so ist, der braucht nur eine angemessene Menge einer Durchschnittsprobe seines Materiales mittelst Salzsäure zu zersetzen, das Gas zunächst in concentrirte Natronlauge und den von dieser nicht aufgenommenen Theil in gelinde erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. 1,18) eintreten zu lassen. In dieser entsteht bei einem Gehalte des Gases an Arsenwasserstoff Arsensäure, die man dann in dem Verdunstungsrückstande der salpetersauren Lösung mittelst des Marsh'schen Apparates nachweisen kann. Die Gewichtszunahme der Natronlauge bei dem Versuche ergiebt annähernd die Menge des entwickelten Schwefelwasserstoffs. Meine Abhandlungen in den Ber. d. d. chem. Ges., Bd. XII, S. 215 und im Arch. d. Pharm. (3. Reihe), Bd. XXI, S. 919, die den Titel führen: Die Bedingungen der absoluten Desarsenirung der Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff, bezw. Die Darstellung von arsenfreiem Schwefelwasserstoff für gerichtlich-chemische Untersuchungen, wird der mit Interesse lesen, der sich auch historisch über den Gegenstand unterrichten will. Ergänzend sei hier noch bemerkt, dass schon im Jahre 1856 Dr. R. Kemper und F. Meyer (vergl. deren Notiz: „Ist es nothwendig, dass bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein arsenfreies Schwefeleisen angewandt wird?“ im Arch. d. Pharm., 2. Reihe, Bd. LXXXVI, S. 15) dem Gegenstande nahe getreten sind.

Endlich will ich noch erwähnen, dass Bonsels (Beitrag zur Analyse des Arsens, vorzugsweise in gerichtlichen Fällen, Kiel 1874) vorschlägt, bei gerichtlichen Analysen die Metalle durch Schwefelwasserstoff *in statu nascendi* zu fällen, der durch Zersetzung von Sulfocyanammonium mittelst Salzsäure erzeugt wird, und dass ein ähnliches Verfahren jüngst von R. Schiff warm empfohlen worden ist. Dieser räth, zur Fällung der Schwefelmetalle

die salzsaure Flüssigkeit mit thioessigsaurem Salz zu erwärmen (vergl. R. Schiff: Darstellung von Thioessigsäure, deren Bedeutung für die gerichtlich-chemische Untersuchung, in Ber. d. d. chem. Ges., Bd. XXVIII, S. 1204; auch Schiff und Tarugi, a. a. O., Bd. XXVII, S. 3437). Ich habe leider noch keine Zeit gefunden, eigene Erfahrungen über den jedenfalls sehr beachtenswerthen Schiff'schen Vorschlag zu sammeln.

Welche praktische Bedeutung die Frage, ob ein von Arsen völlig freies Schwefelwasserstoffgas bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung zur Anwendung kam, haben kann und namentlich dann, wenn nur leise Spuren von Arsen sich in den Objecten ergaben, dafür hat das Nachspiel zu dem Process Speichert-Bomst einen eclatanten Beweis geliefert. Wer sich über diesen höchst interessanten Fall unterrichten will, dem sei namentlich die Lectüre meiner Aufsätze: „Zur Sache Speichert" in Nr. 40 der Chemiker-Zeitung, Jahrg. 1884, VIII, S. 709 und „Ein Thatbestand", a. a. O., 1886, X, S. 1485 (Nr. 95), sowie der „Gerichtlich-chemischen Abhandlung: Arsenikvergiftung und Mumification", von C. Löwig, Breslau, Trewendt 1887, warm empfohlen. Auch in Nr. 36 und 42 des VIII. Jahrganges der genannten Zeitung finden sich bezw. auf S. 631 und 751 bezügliche Auslassungen. Die Löwig'sche Schrift habe ich eingehend Chemiker-Zeitung, X, S. 1479 und 1496 (Nr. 95 und 96) besprochen.

Entsteht nun in der Flüssigkeit durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff ein dunkler Niederschlag, so sind Kupfer, Blei oder Quecksilber vorhanden. Schwefelblei und Schwefelquecksilber sind rein schwarz, pulverig, sinken leicht zu Boden; Schwefelkupfer ist schwarzbraun, hydratisch, setzt sich weniger leicht ab, die Flüssigkeit bleibt lange braun; aus siedend heisser Flüssigkeit fällt es grünlich-schwarz und nicht hydratisch nieder. Das Blei wird beim Einleiten des Schwefelwasserstoffgases häufig zuerst als zinnoberrothes Chlorosulfuret gefällt, das erst nach und nach in schwarzes Schwefelblei übergeht. Quecksilber scheidet sich ebenfalls bisweilen Anfangs als helles Chlorosulfuret aus. Hat man hier oder schon durch die vorläufige Prüfung das Vorhandensein von Blei erkannt, so wäscht man den Rückstand R von der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (S. 167) noch mit warmem Wasser aus, um zu sehen, ob sich noch Chlorblei darin befinde. Später kann dann dieser Rückstand noch auf schwefelsaures Blei untersucht werden; er wird deshalb ferner aufbewahrt. Auch Silber wird sich eventuell, als Chlorsilber, in diesem Rückstande finden, auch schwefelsaures Baryum. Ich will bemerken, dass man es in meinem Laboratorio jetzt vorzieht, das Blei, wenn es in der Flüssigkeit erkannt worden ist, vor deren Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, durch Schwefelsäure möglichst zu beseitigen. Ist Baryum nachgewiesen, so wird dieses, selbstverständlich, jedenfalls durch Schwefelsäure ausgefällt.

Ist der entstandene Niederschlag nicht dunkel, so können die genannten Metalle, Kupfer, Blei, Quecksilber, nicht vorhanden sein; es können nur Arsen, Antimon oder Zinn vorkommen, oder es ist gar kein Metall vorhanden, denn ein geringer Niederschlag entsteht auch

dann, er besteht aus organischen Stoffen, ist deshalb begreiflich um so stärker, je unvollständiger diese Stoffe zerstört waren. Es wird vorausgesetzt, dass man das Chlor vollständig verjagt hatte. Obgleich das Schwefelantimon unter gewöhnlichen Umständen orangefarben niederfällt, hier scheidet es sich unrein gelb aus.

Kommt beim Einleiten des Schwefelwasserstoffgases nicht sogleich ein Niederschlag zum Vorschein, so kann dem ungeachtet Arsen vorhanden sein. Man bedenke, dass das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, die durch Schwefelwasserstoff nur sehr langsam zersetzt wird.

Mag sich daher die Flüssigkeit gegen Schwefelwasserstoff verhalten, wie sie wolle, das Einleiten des Gases muss lange Zeit fortgesetzt werden, und zwar während die Flüssigkeit auf 60 bis 80° C. erhalten wird. Schliesslich lässt man sie unter fortwährendem Einleiten des Gases erkalten und stellt sie nun, gut bedeckt, 24 Stunden lang an einen temperirten Ort. Sollte sie nach dieser Zeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, so wiederholt man das Einleiten des Gases, wie angegeben, und dies so lange, bis die Flüssigkeit nach 24 stündigem Stehen noch stark nach dem Gase riecht. Auf diese Weise, aber nur so, nämlich durch sehr anhaltendes und wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, wird endlich alles in der Flüssigkeit vorhandene Arsen als Schwefelarsen gefällt.

Bei sehr geringen Mengen von Arsen scheidet sich das Schwefelarsen erst beim Eindampfen der Flüssigkeit ab, geht es erst dann zu Flocken zusammen. Dies Eindampfen ist daher eventuell nicht zu unterlassen, und in die concentrirte Flüssigkeit leitet man abermals Schwefelwasserstoffgas.

Da arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff weit leichter und schneller zersetzt wird als Arsensäure, so hat man vorgeschlagen, die Arsensäure in der fraglichen Flüssigkeit, vor deren Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, mittelst schwefliger Säure zu arseniger Säure zu desoxydiren. Man erhitzt dazu die Flüssigkeit im Wasserbade und giebt zu ihr eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure oder von schwefligsaurem Natrium [1]), so lange, bis der Geruch nach schwefliger Säure deutlich hervortritt und sich einige Zeit erhält, wonach man das Erhitzen fortsetzt, bis sich dieser Geruch vollständig wieder verloren hat. Wöhler, von welchem dieser Vorschlag ausging, hat indess später selbst wieder die Anwendung der schwefligen Säure aufgegeben. Fresenius empfiehlt sie.

Der Niederschlag, wie er auch beschaffen sein mag, wir wollen ihn mit N bezeichnen, wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit, welche noch kräftig nach Schwefelwasserstoff riechen muss, und welche

---

[1]) Dargestellt durch Einleiten von gewaschenem, aus Kohle und reiner Schwefelsäure entwickeltem Schwefligsäure-Anhydrid in Wasser, resp. durch Neutralisation einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure mittelst reiner Soda.

wir F nennen wollen, auf ein Filter gebracht und sorgfältigst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen [1]). Man verwende feines, mit Säure ausgewaschenes Filtrirpapier zu dem Filter und beachte, dass die Grösse des Filters nicht durch die Menge der Flüssigkeit, sondern durch die Menge des Niederschlages bestimmt wird, indess nehme man das Filter nicht zu klein (Höhe etwa 6 cm). Einen Theil der Flüssigkeit zu decantiren gelingt nur dann, wenn man beim Stehen der Flüssigkeit den an der Glaswand haftenden Theil des Niederschlages durch vorsichtiges Rühren zum Niedersinken gebracht hat. Es ist immer zweckmässig, das Filtrat von dem Niederschlage einzudampfen und nochmals mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln.

Die Schwefelmetalle, welche in dem auf dem Filter gesammelten Niederschlage sich befinden oder befinden können, zerfallen in solche, welche von Schwefelammonium gelöst werden, und solche, welche unlöslich sind in Schwefelammonium. Zu den ersteren gehören Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn; zu den letzteren: Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelquecksilber. Nur die letzteren sind dunkel, ob von ihnen das eine oder das andere vorhanden, ergiebt sich also schon aus der Farbe des Niederschlages.

Der Niederschlag wird, noch ganz feucht, mit heissem, stark gelbem Schwefelammonium behandelt, das mit ammoniakalischem Wasser etwas verdünnt ist [2]). Die Behandlung lässt sich auf dem Filter selbst ausführen. Man tröpfelt das Schwefelammonium auf und vermischt den Niederschlag mittelst eines zarten Federbarts damit. Nimmt man Anfangs nur wenig Schwefelammonium, so ist es möglich, einen ganz gleichförmigen, dünnen Brei zu erhalten, der sich durch mehr Schwefelammonium dann gut weiter verdünnen oder lösen lässt. Man kann auch das Schwefelammonium in einer Spritzflasche anwenden, um den Niederschlag damit aufzurühren.

Die von dem Filter ablaufende Flüssigkeit ist fast immer braun gefärbt; nachdem sie abgeflossen, süsst man das Filter, eventuell das Ungelöste, sorgfältig mit Wasser aus, dem etwas Schwefelammonium zugegeben ist. Sämmtliche abgelaufene Flüssigkeit, auch die durch Aussüssen erhaltene, wird dann in einem Porzellanschälchen bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Der Verdampfrückstand mag B heissen; der Rückstand auf dem Filter mag mit A bezeichnet werden.

Anstatt den Niederschlag auf dem Filter in angegebener Weise mit Schwefelammonium zu behandeln, kann man auch das Filter mit dem feuchten Niederschlage in einem Schälchen vorsichtig ausbreiten, natürlich so, dass die Seite mit dem Niederschlage nach oben liegt, und die Digestion mit verdünntem Schwefelammonium in dem Schälchen

---

[1]) Um Oxydation der Schwefelmetalle zu verhindern.

[2]) Mittelst arsenfreien Schwefelwasserstoffs in bekannter Weise zu bereiten.

ausführen, wobei, in vorhin angegebener Weise, auf Zertheilung von Klumpen Bedacht zu nehmen ist. Die entstehende Lösung wird abfiltrirt, das Schälchen sorgfältig nachgespült, schliesslich, wenn das darin liegende Papier nicht ganz frei von Ungelöstem sein sollte, das Papier auch mit auf das neue Filter gebracht. Das Filtrat, eingedampft, liefert begreiflich wieder B, der Rückstand auf dem Filter ist A.

Oder man stösst die Spitze des Filters, auf welchem sich der Niederschlag befindet, während es noch im Trichter liegt, mit einem dünnen Glasstäbchen durch, spült den Niederschlag mit Hülfe einer Spritzflasche, die verdünntes Schwefelammonium enthält, in ein Kochfläschchen oder Becherglas und digerirt ihn in diesem mit dem Schwefelammonium. Auch hier trennt man dann die entstandene Lösung von dem Ungelösten durch ein Filter und dampft die Lösung ein.

Wenn der Niederschlag härtere Klumpen enthält, wie es der Fall ist, wenn man beim Fällen mit Schwefelwasserstoffgas die Flüssigkeit stark erhitzte, so muss die Behandlung desselben mit Schwefelammonium auf eine der letzteren beiden Weisen geschehen, um die Klumpen vertheilen zu können. Ebenso, wenn der Niederschlag auf dem Filter sehr schleimig ist, die Flüssigkeit vom Filter nicht klar abläuft.

War der Niederschlag schwarz oder schwarzbraun, so hat die Behandlung desselben mit Schwefelammonium begreiflich vorzüglich den Zweck, die in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle von den darin löslichen zu befreien, eine Trennung beider zu bewerkstelligen. Allerdings wird meistens nur ein einziges Metallgift vorhanden sein, aber der Fall ist doch möglich, dass mehrere zugleich vorkommen; man denke an Schweinfurter Grün, berücksichtige, dass Brechweinstein gegeben sein konnte. Ich will übrigens bemerken, dass, wenn der Niederschlag Schwefelkupfer enthält, von diesem meistens etwas vom Schwefelammonium gelöst wird, namentlich, wenn man dies concentrirt anwendet, die Fällung des Niederschlages nicht sehr heiss bewerkstelligt wurde und neben dem Schwefelkupfer elektronegative Schwefelmetalle, z. B. Schwefelarsen in demselben enthalten sind [1]).

---

[1]) Claus fand in einem Falle, dass auch Schwefelquecksilber gelöst wurde; wir haben es nie in Lösung bringen können. Ich erinnere, dass wir heiss fällen und heisses, stark gelbes Schwefelammonium anwenden. Auch Fresenius giebt an, dass unter diesen Umständen nur Spuren von Schwefelquecksilber gelöst werden. Behandelt man den Niederschlag N mit einer Lösung von Natriumsulfhydrat (Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium), so geht auch bei Gegenwart von elektronegativen Schwefelmetallen keine Spur von Schwefelkupfer in Lösung. Wer es vorzieht, so zu operiren, wird zweckmässiger die etwa gelösten Schwefelmetalle (Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn) aus ihrer Lösung in Natriumsulfhydrat durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder abscheiden, auf einem Filter sammeln, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auswaschen und, wie oben angegeben werden wird, weiter verarbeiten, statt die Lösung derselben in Natriumsulfhydrat zu verdunsten und den Verdunstungsrückstand zu verarbeiten. Man berücksichtige, dass der Ueberschuss des

Wozu aber die Behandlung des Niederschlages mit Schwefelammonium, wenn der Niederschlag hell ist, wenn also eine Trennung des Schwefelarsens, Schwefelantimons, Schwefelzinns, von Schwefelkupfer, Schwefelblei und Schwefelquecksilber nicht bezweckt wird? Das Schwefelammonium ist das bequemste Mittel, das auf dem Filter etwa vorhandene Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn von dem Filter zu bringen, frei von Papier zu erhalten; dies die Antwort.

Es ist nun der Rückstand B (der Rückstand vom Verdampfen des Schwefelammonium-Auszugs) auf Arsen, Antimon und Zinn, eventuell der Rückstand A (das, was Schwefelammonium nicht löste) auf Kupfer, Blei, Quecksilber zu untersuchen. Wir wollen uns zuerst mit B beschäftigen.

Untersuchung des Rückstandes B. — Wie schon angedeutet wurde, ist der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag (N) niemals frei von organischen Substanzen, wenn auch die Behandlung der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium mit aller Sorgfalt ausgeführt wurde, ja es wird, wie gesagt, durch Schwefelwasserstoffgas eine Fällung bewirkt, auch wenn Metalle gar nicht vorhanden sind. Diese Fällung ist in Schwefelammonium löslich.

Die Gegenwart von organischen Stoffen in dem Rückstande B ist für die Erkennung der darin eventuell vorkommenden Metalle sehr störend; auf die Beseitigung dieser Stoffe muss also zunächst Bedacht genommen werden. Das Verfahren, welches jetzt zu diesem Zwecke eingeschlagen wird, rührt von Meyer her und besteht darin, dass man den Rückstand B mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natrium schmilzt. Meyer's Verfahren hat alle früheren Verfahren, die zur Zerstörung der organischen Stoffe in unserem Falle angewandt wurden, mit Recht verdrängt; es wird nämlich durch dasselbe nicht allein der fragliche Zweck auf das Vollständigste erreicht, sondern es wird dabei zugleich auch das Antimon von dem Arsen so vollständig getrennt, dass eine Verwechselung des Arsens mit Antimon, die früher möglich war, wie wir später sehen werden, jetzt gar nicht mehr vorkommen kann. Diese Trennung beruht auf der Löslichkeit

---

Natriumsulfhydrats sich beim Eindampfen nicht wie der des Schwefelammoniums verflüchtigt. Das durch Salzsäure Gefällte entspricht begreiflich dem Verdampfrückstand B. Sollte die Menge desselben sehr gering sein, so bringt man am einfachsten auch dieses wieder durch Schwefelammonium vom Filter und erhält dann beim Verdunsten der Lösung wieder B. Was bei Behandlung des Schwefelwasserstoff-Niederschlages N mit Natriumsulfhydrat ungelöst bleibt, entspricht A. Die Lösung des Natriumsulfhydrats erhält man durch Sättigung einer wässerigen Lösung von Natriumhydroxyd (aus reinem, arsenfreiem, kohlensaurem Natrium) mittelst arsenfreien Schwefelwasserstoffs. Die Natronlauge prüft man auf Arsen in der Weise, dass man eine angemessene Menge derselben mit arsenfreier Schwefelsäure ansäuert und die Lösung in den Marsh'schen Apparat hineinbringt. Ebenso das Natriumcarbonat.

des arsensauren Natriums und Unlöslichkeit des pyroantimonsauren Natriums in Wasser und alkalischer Flüssigkeit, und diese beiden Salze entstehen bei dem Schmelzen von B mit kohlensaurem und salpetersaurem Natrium[1]). Ist in B Schwefelzinn vorhanden, so entsteht aus demselben Zinnoxyd, das ebenfalls leicht von arsensaurem Natrium zu trennen ist, übrigens der Erkennung des Arsens keinen Eintrag thut.

Es wird auf folgende Weise operirt. Man übergiesst den Rückstand B[2]) im Porzellanschälchen mit höchst concentrirter, am besten rauchender Salpetersäure und dampft diese bei gelinder Wärme darüber

---

[1]) In reinem Wasser ist allerdings das antimonsaure Natrium etwas löslich, nicht aber in der alkalischen Flüssigkeit, die beim Aufnehmen der Schmelze in Wasser entsteht. Nach W. Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 20, S. 522) soll es, da das Antimoniat in Wasser nur schwer löslich und nicht unlöslich ist, „nicht so ganz unmöglich" sein, dass man auch bei völliger Abwesenheit von Arsen aus der wässerigen Lösung im Marsh'schen Apparate einen Spiegel erhalte. Er will bei einem derartigen Versuche mit ganz reinem Schwefelantimon, wobei zum Ausziehen der Schmelze nur eine kleine Menge Wasser gedient haben soll, im Marsh'schen Apparate einen „zwar kleinen, aber doch sehr deutlichen Antimonspiegel" erhalten haben. In Veranlassung dieser Angaben habe ich von Herrn Reuss eine Reihe von Versuchen anstellen lassen, aus welchen sich von neuem ergeben hat, dass ein Uebergang von Antimon in die wässerige Schmelzlösung nicht stattfindet. So wurden z. B. 2 g reinen (arsenfreien) Natriumpyroantimoniats mit 4 g Natriumcarbonat und 8 g Natriumnitrat bis zum ruhigen Fliessen erhitzt, die Schmelze nach dem Erkalten mit 100 g Wasser einige Stunden digerirt, die Lösung, nach dem Erkalten und nachdem sie völlig klar geworden war, filtrirt und nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure im Marsh'schen Apparate (unter Ausschluss von Aetzkali im Chlorcalciumrohre, s. u.) geprüft. Sie erwies sich antimonfrei. Ebenso konnte in der Flüssigkeit, welche resultirte nach mehrstündiger Digestion des Pyroantimoniats bei 80° mit einer Lösung der Schmelze, die durch alleiniges Erhitzen von 6 g Natriumcarbonat und 12 g Natriumnitrat dargestellt war, mittelst des Marsh'schen Apparates kein Antimon nachgewiesen werden. Dagegen enthielten die bei Behandlung des Pyroantimonsäuresalzes mit Wasser, ja selbst mit Alkohol sich ergebenden Flüssigkeiten, welche weder durch langes Stehen noch durch wiederholte Filtration völlig klar zu erhalten waren, regelmässig Antimon. Wenn schon hiernach die Entstehung eines Antimonspiegels aus der wässerigen Lösung der Meyer'schen Schmelze im höchsten Grade unwahrscheinlich erscheinen muss, so wird die Möglichkeit der Bildung eines solchen aus der, bei regelwidriger Behandlung der Schmelze sich etwa ergebenden antimonhaltigen Flüssigkeit dann völlig ausgeschlossen sein, wenn man, wie unten empfohlen wird, die Chlorcalciumröhre bei dem Marsh'schen Versuche mit einigen Stückchen Aetzkali versieht; diese halten die geringen Mengen Antimonwasserstoff, um die es sich höchstens handeln kann, völlig (als Antimonkalium?) zurück. Wird eine 0,5 mg Antimonoxyd entsprechende Lösung von Brechweinstein in den Marsh'schen Apparat auf einmal hineingebracht, so entsteht, bei Anwendung einer 5 cm langen Schicht von Aetzkali im Chlorcalciumrohr, in der Reductionsröhre kein Antimonspiegel, wovon ich mich wiederholt überzeugen konnte. Erst als ich die 1 mg Antimonoxyd äquivalente Menge Brechweinstein auf einmal in die Entwickelungsflasche brachte, erhielt ich einen grauen, aber durchaus des Metallglanzes entbehrenden, nicht mit Sicherheit für Antimon anzusprechenden Anflug.

[2]) Eventuell mit dem aus der amylalkoholischen Lösung erhaltenen Schwefelarsen (S. 133).

ab. Sollte der jetzt bleibende Rückstand noch dunkel gefärbt sein, so wiederholt man die Behandlung mit Salpetersäure, und zwar so oft, bis der Rückstand, im feuchten Zustande, gelb erscheint. Dann weicht man den Rückstand mit ein wenig **reiner** Natronlauge auf, um die freie Säure ohne Entwickelung von Kohlensäure zu neutralisiren, setzt hierauf fein zerriebenes, reines kohlensaures Natrium hinzu, nebst etwas, ebenfalls zerriebenen und reinen salpetersauren Natriums, und bringt die Masse in einen Porzellantiegel [1]). Das Schälchen reibt man, mittelst des Fingers, mit ein wenig kohlensaurem Natrium aus und giebt dies mit in den Tiegel [2]). Der Inhalt des Tiegels wird nun zunächst vollständig ausgetrocknet, dann wird er, unter sehr allmählicher Steigerung der Temperatur, über der Gasflamme oder der Spirituslampe stärker erhitzt. Anfangs bräunt und schwärzt sich derselbe, demnächst entfärbt er sich ohne Verpuffung und schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit. Die organische Substanz ist dann vollständig verbrannt. Sollte beim Erhitzen nicht völlige Entfärbung stattfinden, so muss man diese durch Einwerfen von etwas salpetersaurem Natrium in den Tiegel herbeiführen [3]).

Die geschmolzene Masse enthält, wenn Arsen in dem Rückstande B vorhanden war, arsensaures Natrium, wie vorhin gesagt, ausserdem salpetersaures, salpetrigsaures, schwefelsaures und kohlensaures Natrium. Im Fall Antimon in dem Rückstande sich befand, enthält sie pyroantimonsaures Natrium und, beim Vorhandensein von Zinn, Zinnoxyd.

Man behandelt die Schmelze mit einer angemessenen Menge Wasser, dessen Lösungsvermögen man durch gelinde Wärme unterstützen kann. Löst sich die Schmelze vollständig, so ist kein antimonsaures Natrium vorhanden und auch keine grössere Menge von Zinnoxyd. Kleine Mengen von Zinnoxyd gehen mit dem eventuell vorhandenen arsensauren Natrium in Lösung. Mag nun vollständige oder unvollständige Lösung erfolgt sein, man giebt zu der (klaren oder trüben) Flüssigkeit, nachdem sie eventuell völlig erkaltet ist, etwas saures kohlensaures Natrium oder, noch besser, leitet Kohlensäuregas in dieselbe, um etwa vorhandenes Aetznatron in Carbonat zu verwandeln und so die kleinen Mengen etwa gelösten Zinnoxyds abzuscheiden. Dann trennt man die Lösung von dem eventuell Ungelösten oder Ausgeschiedenen durch ein sehr kleines Filter und süsst das, was auf

---

[1]) Auch das Natriumnitrat und die Salpetersäure sind vorher auf Abwesenheit von Arsen zu prüfen. Der Verdunstungsrückstand der Säure muss sich im **Marsh**'schen Apparat frei von der Verunreinigung erweisen, wie die Masse, die man durch Behandlung des Nitrates mit concentrirter Schwefelsäure bis zur völligen Verflüchtigung der Salpetersäure (s. u.) erhält.

[2]) Man nehme nicht unnöthig grosse Mengen von kohlensaurem und salpetersaurem Natrium, beachte die Menge des Rückstandes B!

[3]) Ist Schwefelkupfer (bei Anwendung von Schwefelammonium, S. 181) in Lösung gegangen, so wird dieses in Kupferoxyd übergeführt. Die Schmelze erscheint dann mehr oder weniger grau.

dem Filter bleibt, mit Wasser sorgfältig aus. In dem Rückstande auf dem Filter, er mag mit α bezeichnet werden, sind Antimon und Zinn zu suchen[1]), in der Lösung, dem Filtrate, es mag β heissen, das Arsen.

Nachweisung des Arsens. Man säuert die Lösung β stark mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei Verspritzen sorgfältig zu vermeiden ist, und dampft sie in einem Porzellanschälchen ein, indem man gegen das Ende des Verdampfens, durch Zugeben von noch etwas Schwefelsäure, prüft, ob diese Säure in solcher Menge vorhanden ist, dass sie ausreicht, die Salpetersäure und salpetrige Säure vollständig auszutreiben. Das sichere Zeichen hierfür ist das Auftreten der schweren Schwefelsäuredämpfe, und bis diese erscheinen, muss das Verdampfen fortgesetzt werden. Dass man die Schwefelsäure nicht gedankenlos, in unvernünftig grosser Menge anwendet, versteht sich von selbst; man habe auch hier den Zweck im Auge; er ist die Entfernung der Salpetersäure und salpetrigen Säure.

Der Rückstand im Schälchen, meistens eine farblose, stark saure Flüssigkeit, wird mit Wasser verdünnt und ist nun vortrefflich geeignet zur Nachweisung des Arsens.

Man hat von jeher, und mit Recht, die Abscheidung des Arsens in metallischem Zustande als den sichersten Beweis des Vorhandenseins von Arsen betrachtet. Diese Abscheidung, die Reduction des Arsens, kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden, aber vor allen hierzu empfohlenen Reductionsverfahren verdienen jetzt nur zwei Beachtung, nämlich das Verfahren von Marsh, oder, richtiger gesagt, das Verfahren, wie es sich allmählich aus dem ursprünglichen Verfahren von Marsh herausgebildet hat, das Verfahren Berzelius-Marsh[2]) und das Verfahren von Fresenius und Babo[3]). Das Verfahren Berzelius-Marsh ist durch seine Einfachheit und Leichtausführbarkeit ausgezeichnet und das Resultat ist dabei nicht in dem Maasse von der Umsicht und Vorsicht des Arbeitenden abhängig, als bei dem Verfahren von Fresenius und Babo. Es lassen sich ausserdem nach demselben, in der Regel, verschiedenartige charakteristische Anzeigen von dem Vorhandensein des Metalles erhalten. Der Umstand, dass bei dem Verfahren von Fresenius und Babo eine Verwechselung von Arsen und Antimon durchaus nicht stattfinden kann, hat seine frühere Bedeutung verloren, da man gelernt hat, das Antimon, wie oben angegeben, als pyroantimonsaures Natrium vollständig auszuschliessen. Bei dem Verfahren von Marsh tritt allerdings nicht alles vorhandene Arsen auf, wie wir später sehen werden, aber auch nach dem Verfahren von Fresenius und Babo wird, wie H. Rose

---

[1]) Eventuell auch die kleine Menge Kupferoxyd.

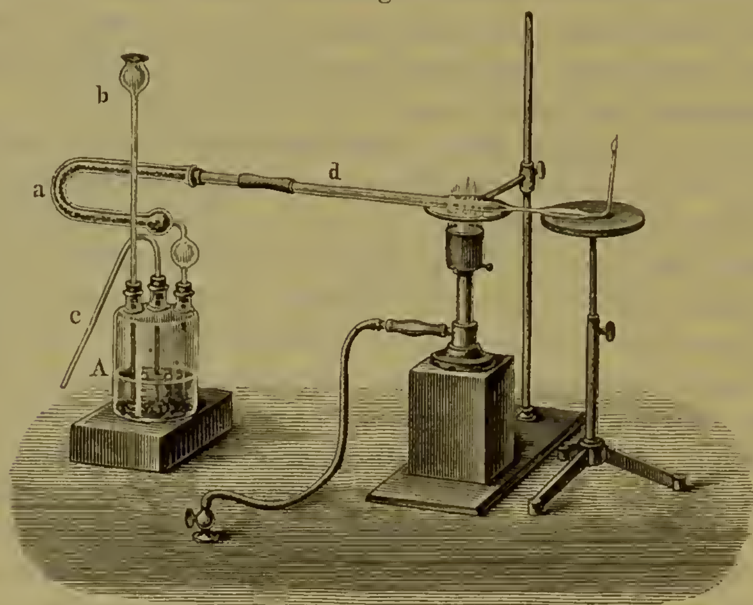
[2]) Berzelius, Jahresber., Bd. XVII, S. 191; Bd. XX, S. 190; Bd. XXII, S. 175; auch Journ. f. prakt. Chem., Bd. XVIII, S. 445.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XLIX, S. 287.

gefunden, nicht die ganze Menge des vorhandenen Arsens im reducirten Zustande erhalten, und es ist bei diesem kaum möglich, das Entweichen eines minimalen Theiles des Metalls vollständig zu vermeiden. Hinsichtlich der Empfindlichkeit steht das Verfahren von Fresenius und Babo nur wenig hinter dem Verfahren Berzelius-Marsh zurück. In den meisten Fällen einer wirklichen Arsenvergiftung dürfte Material genug vorhanden sein, das Arsen nach beiden Verfahren reduciren zu können.

Das Verfahren Berzelius-Marsh soll zuerst betrachtet werden. Es gründet sich darauf, dass, wenn Wasserstoff und Arsen, im Momente des Freiwerdens aus Verbindungen, also *in statu nascendi*, mit einander

Fig. 7.



zusammentreffen, Arsenwasserstoffgas entsteht, aus welchem das Arsen auf verschiedene Weise, so beim Erhitzen (Berzelius) und bei unvollkommener Verbrennung (Marsh), abgeschieden wird, oder dessen Arsen, durch Einleiten des Gases in Lösungen von Salzen leicht reducirbarer Metalloxyde, als eine Lösung von arseniger Säure zu erhalten ist [1]).

Die verschiedenen Apparate, welche man für das Verfahren vorgeschlagen hat, können sämmtlich ersetzt werden durch den in Fig. 7

[1]) Nach J. W. Retgers (Die Sublimationsproducte des Arsens; Zeitschr. f. anorgan. Chem., 1893, 403) bestehen die Spiegel und Flecken, die man durch das Verfahren erhält, nicht aus Arsen, sondern aus festem Arsenwasserstoff, der aus dem normalen Arsenwasserstoff nach Gleichung: $AsH_3 = AsH + H_2$ entstehen soll. Während das Arsen selbst in feinster Vertheilung in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, löst sich der in Rede stehende Arsenwasserstoff in heissem Jodmethylen und kochendem Xylol, sowie in heisser Kalilauge auf. Ich werde aber der Vereinfachung halber immer noch von Arsenflecken und Arsenspiegeln sprechen.

abgebildeten Apparat [1]). Derselbe besteht aus einer kleinen dreihalsigen Woulf'schen Gasentbindungsflasche, welche mit einer Trichterröhre *b*, einer Heberröhre *c* und einer U-förmig gebogenen, zugleich zum Ableiten des Gases und zum Trocknen desselben dienenden Röhre *a* [2]) versehen ist. An letztere schliesst sich die Reductionsröhre *d* an.

Statt der Woulf'schen Flasche kann auch eine gewöhnliche Kochflasche und statt der U-förmigen Trockenröhre eine gerade benutzt werden. Diese wird dann mittelst eines kurzen, rechtwinkelig gebogenen Glasrohres mit der Gasentwickelungsflasche und mittelst eines geraden Glasröhrchens mit der Reductionsröhre verbunden. Eine geübte Hand vermag selbst in dem Korke eines solchen Gasentbindungsfläschchens neben der Trichterröhre und Ableitungsröhre noch eine Heberröhre anzubringen. Uebrigens ist dieselbe an beiden Apparaten entbehrlich. Die Capacität des Gasentwickelungsgefässes betrage 150 bis 200 g. Die Empfindlichkeit des Apparates ist um so geringer, je grösser das Gasentwickelungsgefäss ist.

Der absteigende Schenkel der U-förmigen Röhre *a* darf nicht zu enge sein, und er muss unten schräg abgeschnitten sein, damit die darin verdichtete Flüssigkeit zurücktropfe, er nicht durch Tropfen der Flüssigkeit verstopft werde.

Fig. 8.



Die Trockenröhre *a* enthält zwischen lockeren Pfropfen aus Baumwolle erst eine etwa 5 cm lange Schicht von Aetzkali in Stückchen, um Säure (eventuell Schwefelwasserstoff, auch Antimonwasserstoff) zurückzuhalten, dann gekörntes Chlorcalcium [3]).

Die Reductionsröhre *d* aus strengflüssigem, bleifreiem Glase wird nach den Erfahrungen von J. Otto am besten 1 cm im Durchmesser genommen, und zwar 7 mm im Lichten weit und $1^1/_2$ mm dick im Glase. Fig. 8 zeigt den Querschnitt in natürlicher Grösse. Die Röhre ist, wie es oben Fig. 7 zeigt, an einer Stelle verengt, nämlich ausgezogen, und diese Stelle ist es, wo man das Arsen sich ablagern lässt, indem man die vorhergehende dickere Stelle zum Glühen erhitzt. Bei der angegebenen Stärke der Röhre kann das Erhitzen mittelst eines

---

[1]) In Deutschland geht der Apparat als Apparat von Marsh, in Amerika als Otto's Apparat.

[2]) Von der Form der bei Elementaranalysen zur Aufnahme des Wassers dienenden sogenannten Chlorcalciumröhren.

[3]) Es ist mir wohl bekannt, dass nach den Versuchen von B. Kühn und O. Saeger (Ber. d. d. chem. Ges., Bd. XXIII, S. 1798) wie Antimonwasserstoff auch zum geringen Betrage Arsenwasserstoff durch Aetzkali zurückgehalten wird. Nichtsdestoweniger empfehle ich aber nach wie vor die kurze Schicht der Verbindung in gewöhnlichen Fällen nicht fortzulassen, da ich der Ueberzeugung bin, dass dadurch nur ganz irrelevante Mengen Arsenwasserstoff verloren gehen werden. In Fällen, wo es sich um den Nachweis minimalster Mengen Arsens handelt, dürfte es allerdings exacter sein, die Kalischicht fortzulassen, namentlich dann auch, wenn die in den Marsh'schen Apparat hineinzubringende Flüssigkeit sicher völlig antimonfrei ist.

Maste'schen Brenners mit aufgesetztem Schornsteine, in Ermangelung von Gas, mittelst der Argand'schen Spirituslampe bewerkstelligt werden, ohne dass eine beachtenswerthe Verbiegung eintritt, wenn die erhitzte Stelle auf dem Ringe der Lampe liegt, und wenn die Röhre da, wo sie nach aufwärts gebogen ist, aufruht. Dies ist sehr wichtig, denn nichts ist widerwärtiger und störender, als wenn man während des Reductionsversuches die Aufmerksamkeit darauf zu richten hat, dass die Röhre nicht zu stark erweiche und zusammensinke. Die Oeffnung der Spitze des dünn ausgezogenen, aufsteigenden Schenkels der Röhre darf nicht zu weit, aber auch nicht zu enge sein.

Die Art und Weise der Verbindung der einzelnen Röhren unter einander ergiebt sich aus der Abbildung. Ein Röhrchen aus schwarzem oder vulcanisirtem Kautschuk bewerkstelligt alle Verbindungen, und das Röhrchen schliesst so gut, dass es durchaus überflüssig ist, es zu binden. Ungeachtet dieses guten Schlusses lässt sich doch die Reductionsröhre in demselben drehen, so dass man z. B. mit Leichtigkeit die Spitze des aufsteigenden Schenkels der Röhre zur Seite oder nach unten kehren kann. Das graue Kautschukröhrchen wird zweckmässig mit Natronlauge ausgekocht, um anhängenden Schwefel zu beseitigen, der sonst leicht als Staub in die Reductionsröhre gelangt [1]). Der Kork der Trockenröhre muss völlig dicht schliessen.

Wenn zu dem Reductionsversuche geschritten werden soll, bringt man in die Gasentwickelungsflasche reines Zink, gekörnt oder in Stangen, in nicht zu kleiner Menge (etwa 10 bis 15 g), giesst dann in die Flasche, nach gehöriger Zusammenfügung aller Theile des Apparates, durch die Trichterröhre so viel Wasser, dass die Röhre abgesperrt wird, und setzt nun nach und nach, in kleinen Antheilen, reine Schwefelsäure, die mit 3 Thln. Wasser verdünnt ist, hinzu, so viel als erforderlich, um eine sehr mässige, durchaus nicht lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas zu veranlassen [2]). Wenn das Gemisch aus Schwefel-

---

[1]) Rothe, häufig Schwefelantimon enthaltende Kautschukröhren sind hier, wie bei anderen gerichtlich-chemischen Operationen, zu verwerfen. Auch arsenhaltige vulkanisirte Kautschukröhren sollen vorgekommen sein.

[2]) Die Schwefelsäure muss auf dieselbe Weise wie die Salzsäure, durch Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas, von Arsen vollständig gereinigt sein (S. 159). Nach der Filtration von dem entstandenen Niederschlage kann man sie eindampfen, wenn man sie concentrirt braucht. Es ist diesem Verfahren der Reinigung der Vorzug vor dem Verfahren der Reinigung mittelst Salzsäure zu geben. Nach letzterem wird die concentrirte Säure erst mit ein wenig Schwefelblumen gekocht, um Salpetersäure und Untersalpetersäure zu beseitigen, dann wird, nach sorgfältiger Decantation und nach dem Erkalten, eine kleine Menge Salzsäure in dieselbe gerührt und wiederum gekocht. Nach dem Erkalten wird das Einrühren von Salzsäure und Kochen wiederholt. Schliesslich wird etwas Chlorwasser zugegeben und gekocht, um jede Spur von schwefliger Säure zu entfernen. Glénard vereinigt beide Reinigungsmethoden, giebt zu der verdünnten Schwefelsäure etwas Salzsäure, behandelt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und dampft ein. Bei der Prüfung der Schwefelsäure berücksichtige man die oben bei der Salzsäure in Betreff der Reinheit

säure und Wasser erkaltet angewandt wird, und wenn man von demselben so allmählich, als es zweckmässig ist, eingiesst, erwärmt sich die Gasentwickelungsflasche nur unbedeutend, und darauf ist sehr zu sehen, um nicht ein mit zu viel Wasserdampf beladenes Gas zu erhalten. Zur Prüfung des Apparates auf luftdichten Verschluss verschliesst man die Ausströmungsöffnung der Reductionsröhre mit dem Finger; die Flüssigkeit der Gasentwickelungsflasche muss dann in der Trichterröhre stetig in die Höhe steigen.

---

der Reagentien entwickelten allgemeinen Gesichtspunkte. Mir ist es nicht schwer gefallen, im Handel eine Schwefelsäure zu erhalten, die für das in diesem Buche für die Untersuchung auf metallische Gifte empfohlene Verfahren, wobei relativ nur geringe Mengen der Säure erforderlich sind, den nöthigen Grad von Reinheit besass. Ob aber diese Präparate höheren Anforderungen Genüge leisten, weiss ich nicht zu sagen. Selmi, der bei der Zerstörung der Untersuchungsobjecte sich der Schwefelsäure bediente und demnach einer höheren Ansprüchen genügenden Säure bedurfte, behauptet, dass die mittelst Schwefelwasserstoff oder Oxydantien gereinigte Säure nicht völlig frei von Arsen sei, wenn sie auch keinen Beweis dafür im Marsh'schen Apparat liefere, und dass man, um völlig sicher zu gehen, mindestens 1 kg untersuchen müsse. Er destillirt sie zur Entfernung der letzten Reste Arsen (nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff), nach Verdünnung mit $^1/_3$ ihres Gewichtes Wasser, unter Zusatz von Chlorblei, wobei das Arsen als Chlorarsen in das erste Destillat übergehen soll. Diese Methode empfiehlt er auch zur Prüfung der Schwefelsäure (wie der Salzsäure) auf Arsen.

Reines, arsenfreies Zink kann nun im Grossen aus reinem, arsenfreiem Zinkoxyd dargestellt werden. Man muss sich daher ein reines Zink aus dem Handel verschaffen. Ich halte es für zweckmässig, dieses nochmals, in einer Operation, umzuschmelzen und zu granuliren. Erweist sich dann ein Theil der Granalien als rein, so kann man die ganze Menge derselben für rein halten. Das Zink muss auch frei von Schwefelblei, überhaupt von Schwefelmetallen, sein, weil deren Vorhandensein Veranlassung giebt zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff, wenn man das Metall in verdünnten Säuren löst, und weil Schwefelwasserstoff Arsen fällen und auch sonst den Reductionsversuch stören kann. Ich habe Zink als „arsenfrei" von namhaften Handlungen erhalten, welches, ausser Arsen, so viel Schwefelmetall enthielt, dass es in der Reductionsröhre keinen dunkeln Spiegel von metallischem Arsen, sondern einen gelben von Schwefelarsen gab. Dieses war offenbar aus Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff, die sich bei höherer Temperatur zu Schwefelarsen und Wasserstoff umsetzen, entstanden (S. 174). Als bei einem zweiten Versuche die Chlorcalciumröhre mit einer längeren Schicht Aetzkali (um den Schwefelwasserstoff zurückzuhalten) beschickt wurde, enstand in der Reductionsröhre ein normaler Arsenspiegel. Auch Spuren von Antimon habe ich im „Zincum purissimum" des Handels gefunden; man berücksichtige, dass diese nur dann mittelst des Marsh'schen Apparates sich zu erkennen geben, wenn die Trockenröhre kein Aetzkali (vielleicht auch kein basisches Chlorcalcium) enthält, anderenfalls von diesem zurückgehalten werden. Je reiner das Zink, desto langsamer die Gasentwickelung; von jedem anderen Metalle absolut freies Zink entwickelt aus verdünnter Schwefelsäure gar kein Wasserstoffgas. Ein hohen Anforderungen an Reinheit entsprechendes Präparat habe ich von Tromsdorf in Erfurt erhalten; in 50 g desselben konnte auch nicht die kleinste Menge Arsen und Antimon nachgewiesen werden. Die Reinheit des Metalles constatirt man mittelst des Marsh'schen Apparates am exactesten so, dass man in oben näher zu erörternder Weise eine bestimmte Menge desselben in verdünnter Schwefelsäure sich völlig auflösen lässt.

Sobald mit Sicherheit angenommen werden kann, dass die atmosphärische Luft durch das Wasserstoffgas vollständig aus dem Apparate verdrängt worden ist, was bei Anwendung von sehr reinem Zink lange dauert[1]), zündet man das entweichende Gas an, erhitzt dann die Reductionsröhre, vor der Verengerung, mittelst des Maste'schen Brenners oder der Argand'schen Spirituslampe zum lebhaften Glühen, und lässt so mindestens eine Stunde lang das Gas durch die Röhre hindurchgehen, indem man dann und wann Säure nachgiesst, um die Gasentwickelung im Gange zu erhalten. Zeigt sich nach dieser Zeit in der Röhre, hinter der glühenden Stelle, keine Spur eines Metallspiegels oder auch nur eines Anfluges, wenn man ein Stück weisses Papier unter oder hinter die Stelle hält, so sind die Materialien für den weiteren Versuch brauchbar, denn sie sind entweder völlig frei von Arsen oder die angewandte resp. in Reaction getretene Menge derselben enthält doch nicht so viel davon, als durch unseren Apparat zu erkennen wäre. Hat sich aber ein Spiegel oder Anflug gebildet, so muss man sich nach reineren Materialien umsehen. Es ist ein grosser Vorzug des Reductionsverfahrens Berzelius-Marsh, dass man die dazu erforderlichen Materialien mit Leichtigkeit auf einen Arsengehalt prüfen kann, und zwar genau auf demselben Wege, welcher zur Ermittelung des Arsens eingeschlagen wird.

Da die Schnelligkeit der Auflösung des Zinks wesentlich von seiner Reinheit abhängig ist, so empfiehlt es sich, bei sehr subtilen Versuchen, wo es sich um den Nachweis minimalster Mengen von Arsen handelt, um jede Täuschung in Folge eines Gehaltes des Metalles an Arsen auszuschliessen, bei der Prüfung des Zinks nicht die Zeitdauer des Versuches, sondern die Menge des in Lösung gegangenen Metalles zu Grunde zu legen, zumal bei der späteren Untersuchung der Meyer'schen Schmelzlösung in dem Marsh'schen Apparate die Gasentwickelung auch bei Abwesenheit von Arsen sich lebhafter vollzieht, als bei der Einwirkung der Säure allein auf das Metall.

---

[1]) Um die Wasserstoffentwickelung zu beschleunigen, kann man einige Stückchen Zink mit Platindraht umwickeln oder der Säure eine Spur Platinchlorid hinzufügen. Auch ein ganz geringer Zusatz von Magnesiumsulfat befördert die Gasentwickelung (Selmi). Am zweckmässigsten ist es, die „blinde" Wasserstoffentwickelung einige Zeit über den Punkt hinauszuführen, wo eine Probe des Gases, die man in einem Probirröhrchen auffängt, ohne Geräusch sich entflammen lässt; thut man dieses nicht, dann kann dem Gase noch etwas Luft beigemengt sein, und wird die Reductionsröhre in diesem Stadium erhitzt, so entsteht Wasser, das sich condensirt und unter Umständen die Bildung eines Arsenspiegels mechanisch beeinträchtigt. Sollte sich Wasser condensiren, so empfehle ich, dieses durch Erwärmen aus der Röhre zu vertreiben, bevor man die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit in den Apparat giesst. — Niemals darf man, wenn die Arsenwasserstoffentwickelung schon im Gange ist, noch Platinchlorid hinzufügen. Nach Bernstein kann dann durch Fällung von Platinarsen die Hälfte des vorhandenen Arsens verloren gehen.

Ist auf angegebene Weise die Reinheit der Materialien zur Entwickelung des Wasserstoffgases dargethan worden, so kann nun zu dem Reductionsversuche geschritten werden. Zuvor muss man indess den Apparat wieder in vollkommen geeigneten Stand setzen. Während der langen Dauer des Prüfungsversuches hat sich in dem Gasentwickelungsgefässe so viel einer concentrirten Salzlösung gebildet, dass dadurch die geregelte Gasentwickelung gehindert wird. Man muss also die Salzlösung von dem Zink abgiessen. Fehlt es an Zink, so muss man davon noch in das Gefäss geben, oder man muss das Zink erneuern. Ist der Inhalt der Trockenröhre zu feucht geworden, so muss man die Röhre gegen eine frisch gefüllte, schon bereit liegende austauschen. Dies ist sehr wichtig, denn völlige Trockenheit des Gases ist unerlässlich. Sollte die Reductionsröhre, durch die lange Einwirkung der Hitze, während des Prüfungsversuchs trübe geworden oder verbogen sein, so wird sie ebenfalls gegen eine andere ausgewechselt. Hat man in dem mittleren Halse der Entwickelungsflasche eine Heberröhre angebracht, so lässt sich die Salzlösung aus der Flasche entfernen, ohne dass man genöthigt ist, dieselbe zu öffnen. Drückt man die Kautschukröhre des Apparates zusammen, so fliesst die Salzlösung durch die Heberröhre aus.

Hat man auf diese Weise das Resultat, so weit es von der Beschaffenheit des Apparates abhängig ist, so gut als möglich gesichert, so wird, wie früher, durch Eingiessen der verdünnten Schwefelsäure in das Gasentwickelungsgefäss, ein langsamer Strom Wasserstoffgas entwickelt, das Dichtsein des Apparates geprüft, das ausströmende Gas angezündet, nachdem die Luft verdrängt ist, und die Reductionsröhre vor der Verengerung zum Glühen erhitzt. Ist nun das Gas einige Zeit lang über die glühende Stelle gegangen und zeigt sich auch jetzt nicht der mindeste Anflug in der Verengerung, so giesst man von der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit e i n e n k l e i n e n A n t h e i l in das Gasentbindungsgefäss und spült die Trichterröhre mit etwas Wasser nach. Es ist dies die oben S. 185 mit β bezeichnete Flüssigkeit.

Enthält die Flüssigkeit Arsen (Arsensäure), so mischt sich dem Wasserstoffgase Arsenwasserstoffgas bei. Ist die Menge des Arsens nicht zu gering, so bildet sich schon nach einigen Minuten hinter der erhitzten Stelle der Reductionsröhre, in der Verengerung, ein brauner Anflug von Arsen, und bald ensteht ein mehr oder weniger starker Spiegel. Indem nämlich das Gasgemisch durch die glühende Stelle der Röhre geht, wird das Arsenwasserstoffgas zersetzt und das frei gewordene Arsen lagert sich ab. Erscheint kein Spiegel, nur ein Anflug oder ein schwacher Spiegel, so giesst man nach und nach mehr von der Flüssigkeit β in die Gasentwickelungsflasche, eventuell die ganze vorhandene Menge.

Wurde schon aus dem zuerst eingegossenen Theile der Flüssigkeit ein grösserer Spiegel erhalten, so verkleinert man die Flamme der

Gas- resp. der Spirituslampe so weit, dass die Reductionsröhre nicht mehr glüht, oder man löscht die Flamme aus. Sogleich oder nachdem man noch etwas der Flüssigkeit, auch, wenn nöthig, etwas Schwefelsäure in die Gasentwickelungsflasche nachgegossen hat, färbt sich die Flamme des ausströmenden Gases bläulich weisslich, und es entstehen auf Porzellanschälchen, die man in die Flamme hält, braune oder schwarzbraune glänzende Flecken, die sogenannten Arsenflecken, von denen man dann, unter Nachgiessen von Flüssigkeit β, mehrere in verschiedenen Schälchen sich bilden lässt, für Versuche, welche damit angestellt werden.

Hat man Flecken in hinreichender Zahl erhalten, so vertauscht man die Reductionsröhre gegen eine andere und lässt in dieser, auf oben angegebene Weise, noch einen Spiegel entstehen. Man giebt nämlich mit Recht viel darauf, dass der Chemiker einen Arsenspiegel als *corpus delicti* dem Richter vorzulegen im Stande sei. Ein Spiegel muss deshalb dazu aufbewahrt werden, der andere dient zu weiteren Versuchen. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass man wiederum von Zeit zu Zeit Flüssigkeit β nachgiesst, wenn davon noch vorhanden, auch Schwefelsäure, wenn dies erforderlich.

Um nach der Bildung von Spiegeln und Flecken die letzten Antheile Arsen zu gewinnen, dreht man die Reductionsröhre, nachdem die Flamme des ausströmenden Gases ausgeblasen worden, so, dass der bisher aufsteigende Schenkel der Röhre perpendicular herabhängt, und lässt denselben in eine mit einer geringen Menge Salpetersäure angesäuerte [1]) Lösung von salpetersaurem Silber treten, die sich in einem Probirgläschen oder Bechergläschen befindet. Wird dann die Flamme des Gasbrenners oder der Spirituslampe ausgelöscht, also die Zersetzung des Arsenwasserstoffgases in der Röhre aufgehoben, so erfolgt die Zersetzung jeder Spur dieses Gases beim Durchgehen durch die Silberlösung. Die Lösung färbt sich dunkel, in Folge der Ausscheidung von Silber, und die Flüssigkeit enthält das Arsen als arsenige Säure, natürlich neben dem Ueberschusse an Silbersalz. Damit dieser letztere nicht zu bedeutend sei, wendet man zuerst eine verdünnte Silberlösung an, angesäuert durch einen oder ein Paar Tropfen Salpetersäure, und dann giebt man, im Fall eine reichliche Ausscheidung von Silber stattfindet, nach und nach von einer concentrirten Lösung hinzu. Dass man für diesen Versuch die Reductionsröhre gegen eine gewöhnliche, rechtwinkelig gebogene, enge Gasleitungsröhre vertauschen kann, versteht sich von selbst, ebenso, dass man noch von der Flüssigkeit β nachgiessen kann und auch von Zeit zu Zeit noch Schwefelsäure zugiesst. Wendet man statt einer verdünnten und sauren Lösung von

---

[1]) Die Lösung anzusäuern empfehle ich, weil Reichardt angegeben hat, dass in einer neutralen Lösung des Salzes leicht ein arsenhaltiger Niederschlag (von metallischem Silber) entsteht.

Silbersalz eine concentrirte (1 = 2) und neutrale an, so färbt sich diese beim Einleiten des Gases, vorausgesetzt, dass der Gehalt desselben an Arsenwasserstoff kein zu grosser ist, Anfangs und schnell intensiv citronengelb, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und nimmt zugleich saure Reaction an. Bei längerer Einwirkung des Gases, ebenso beim Verdünnen mit Wasser oder beim Erwärmen, entfärbt sich die gelbe Flüssigkeit unter Abscheidung von schwarzem metallischem Silber (Poleck, s. o. S. 164).

Findet nach dem Eingiessen des ersten Antheiles der fraglichen, auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit β eine so geringe Ablagerung von Arsen in der Reductionsröhre statt, dass sogleich der grösste Theil der Flüssigkeit nachgegossen werden muss, um einen deutlichen, grösseren Spiegel zu erhalten, so versucht man, nach Entstehung des Spiegels, die Bildung von Flecken auf Porzellan ebenfalls, wofür man dann den Rest der Flüssigkeit eingiesst. Hierauf lässt man in einer anderen Reductionsröhre mindestens noch einen Spiegel entstehen, und schliesslich leitet man das Gas in die Silberlösung.

Wird auch nach dem Eingiessen des grössten Theiles der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit in die Gasentwickelungsflasche nur ein kleiner Spiegel erhalten oder muss gar die ganze Menge der Flüssigkeit eingegossen werden, um einen deutlichen, aber kleinen Spiegel zu erhalten, so ist es vergebliches Bemühen, Flecken auf Porzellan hervorbringen zu wollen. Man muss dann so viel als möglich das Arsen in zwei oder drei Reductionsröhren, wenn auch nur in kleinen schwachen Spiegeln oder als Anflug sich ablagern lassen.

Bei äusserst geringen Mengen von Arsen entsteht in der Röhre nur ein bräunlicher Anflug, man setzt dann die Gasentwickelung stundenlang fort, um diesen so stark als möglich zu erhalten.

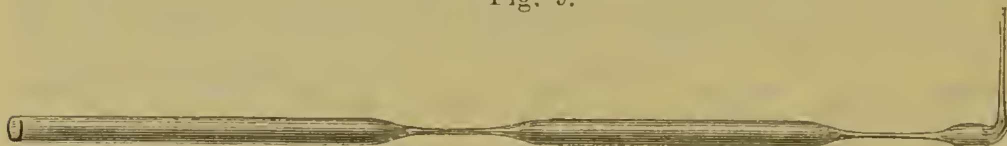
So einfach die im Vorstehenden beschriebenen Versuche sind, so ist doch bei Ausführung derselben Mancherlei zu beachten und zu berücksichtigen, wenn sie zu einem sicheren Resultate führen sollen. Was sich darüber sagen lässt, will ich in dem Folgenden zusammenstellen.

Man darf, wie angegeben, die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit β nicht auf einmal in die Gasentwickelungsflasche giessen, sondern man muss erst zusehen, welche Wirkung ein Theil derselben hervorbringt. Abgesehen davon, dass das Vorhandensein einer grossen Menge von Arsenwasserstoffgas in dem sich entwickelnden Gase störend für den Versuch ist, muss man berücksichtigen, dass nach dem Eingiessen der Flüssigkeit, wenn sie Arsen enthält, die Gasentwickelung weit lebhafter wird, als sie vorher war, weil das ausgeschiedene Arsen mit dem Zink eine galvanische Kette bildet. Das reine Zink löst sich dann so rasch in der Säure, wie unreines Zink. Hat man nun zu viel von der Flüssigkeit eingegossen, so kann aus diesem Grunde, und auch weil die eingegossene Flüssigkeit von Schwefelsäure stark sauer ist, weil also die

Menge der Säure dadurch vermehrt wird, die Gasentwickelung ungebührlich stark und stürmisch werden. Es bliebe dann nichts übrig, als sie durch Nachgiessen von kaltem Wasser oder durch Begiessen der Gasentwickelungsflasche mit kaltem Wasser zu mässigen. Man wartet deshalb auch mit dem Eingiessen der fraglichen Flüssigkeit, bis die Gasentwickelung schwach geworden ist.

Wenn die Reductionsröhre hinreichend stark glüht (die Flamme eines möglichst breit brennenden, sogenannten Maste'schen Gasbrenners reicht, falls man dieselbe mit einem Schornstein umgiebt, zum Erhitzen aus [1]), wenn die Gasentwickelung sehr schwach ist, und wenn das auftretende Gas nicht sehr viel Arsenwasserstoffgas enthält, so wird alles Arsen daraus abgeschieden, es entgeht kein Theil des Gases der Zersetzung und es wird auch kein bemerkbarer Antheil des abgeschiedenen Arsens durch den Gasstrom fortgerissen, aus der Röhre entführt. Im entgegengesetzten Falle aber färbt sich die Flamme des brennenden Gases während des Reductionsversuches, und man kann

Fig. 9.



dann während dieses Versuches Flecken auf Porzellan entstehen lassen, das man in die Flamme hält. Schon beim Vorhandensein einer Menge von Arsensäure in der Gasentwickelungsflasche, welche 1 mg arseniger Säure entspricht, ist das entweichende Gas so reich an Arsenwasserstoffgas, dass auch bei sorgfältigster Regulirung des Gasstromes und bei starkem Glühen der Reductionsröhre ein Theil des Gases unzersetzt entweicht, so dass auf Porzellan Flecken entstehen. Wendet man eine Reductionsröhre mit zwei Verengerungen an, wie es Fig. 9 zeigt, und erhitzt man, unter Anwendung von zwei Brennern oder Lampen, gleichzeitig den Theil der Röhre vor der zweiten Verengerung, so findet in dieser noch eine beträchtliche Ablagerung von Arsen als schöner Spiegel statt. Es ist deshalb begreiflich ganz zweckmässig, eine solche Röhre und zwei Brenner oder Lampen anzuwenden, weil man dann sicher jeden Verlust an Arsen vermeidet. Auch lässt sich dadurch der Verlust verhüten, welcher beim Austauschen der Röhre stattfindet. Man erhitzt dann nämlich, wenn man einen zweiten Spiegel bilden will, die Röhre vor der zweiten Verengerung zum Glühen, ehe man die Flamme, welche die Röhre vor der ersten Verengerung glühend erhält, mässigt oder auslöscht. Befindet sich in der Gasentwickelungsflasche eine, $^1/_{10}$ mg arseniger Säure entsprechende Menge von Arsen-

[1]) Vorzüglich eignet sich auch eine Argand'sche Spirituslampe, weil sie eine sehr heisse und sehr breite Flamme liefert.

säure, so findet nur in der ersten Verengerung der Reductionsröhre die Ablagerung von Arsen statt, nicht gleichzeitig in der zweiten, wenn die Gasentwickelung sehr schwach ist. Man hat, wie man sieht, alle Ursache, nicht zu viel der zu prüfenden Flüssigkeit auf einmal in die Gasentwickelungsflasche zu giessen, wenn man nur eine Flamme benutzt.

Die Flamme des Brenners oder der Lampe erhitze die Röhre nicht zu nahe der Verengerung; sie bleibe etwa 1 cm von dieser entfernt, so dass sich der Spiegel in der Wölbung der Röhre ablagern kann. Entsteht in dieser kein Spiegel, so rückt man nachträglich die Flamme der Verengerung näher.

Das Hervorbringen von Flecken auf Porzellan hat keine Schwierigkeit, wenn die Menge des vorhandenen Arsenwasserstoffes beträchtlich ist; es erfordert aber grosse Umsicht, wenn geringere Mengen dieses Gases vorhanden sind. Die Ausströmöffnung darf nicht zu klein sein; verengert sich die Oeffnung während des Versuches zu sehr, was man an dem Steigen der Flüssigkeit in der Trichterröhre des Gasentwickelungsgefässes erkennt, so schneidet man ein kleines Stück des aufsteigenden Schenkels der Reductionsröhre mittelst einer scharfen platten Feile oder einer Scheere ab. Der Gasstrom muss gemässigt sein, das Gas darf nicht mit Kraft aus der Oeffnung hervordringen, die Flamme darf keine Spitze zeigen, darf aber auch nicht zu klein sein, und man muss das Porzellan, horizontal, ganz nahe vor die Oeffnung der Röhre halten.

Wie gesagt, ist es am besten, die Flecken auf der inneren Seite kleiner, ungebrauchter oder doch ganz reiner und weisser Porzellanschälchen entstehen zu lassen, und zwar vertheilt man die Flecken auf verschiedene Schälchen, weil sich die spätere Prüfung der Flecken nicht in einem einzigen Schälchen ausführen lässt. Auch kleine Untertassen können genommen werden. Das Porzellan muss echtes sein; es ist ganz unstatthaft, Fayence mit Bleiglasur anzuwenden.

Die Schälchen müssen die gewöhnliche Zimmertemperatur haben; hält man sie zu kalt in die Flamme, so schlägt sich Wasser darauf nieder, und das Arsen schwimmt als braune Haut auf dem Wassertropfen. Man darf aber auch eine Stelle des Schälchens nicht zu lange in die Flamme halten; die Stelle erhitzt sich sonst so stark, dass eine Ablagerung von Arsen nicht mehr stattfinden kann, ja ein entstandener Arsenflecken kann dann wieder verschwinden.

Wie schon oben angedeutet, gehört es zu den Vorzügen unseres Apparates, dass man mittelst desselben verschiedenartige, das Vorhandensein von Arsen charakterisirende Reactionen erhalten kann. Vor Allem ist, wie gesagt, dahin zu trachten, eine Ablagerung oder mehrere Ablagerungen von Metall in der Reductionsröhre zu bilden. Wird ein nicht zu schwacher Metallspiegel erhalten (s. u.), so ist dem Wasserstoffgase so viel Arsenwasserstoffgas beigemengt, dass stets auch

Flecken auf Porzellan entstehen, welche man dann immer gleichzeitig zu erhalten suchen muss. Erst schliesslich lässt man, um keine Spur von Arsen zu verlieren, um die letzten gewinnbaren Antheile Arsen aus dem Gasentwickelungsgefässe nachweisbar zu machen, das Gas durch die Silberlösung gehen, und zwar anhaltend.

Nach Marsh's ursprünglichem Verfahren wurde nur die Bildung von Flecken auf Porzellan beabsichtigt; es war Berzelius, welcher die Abscheidung des Arsens aus dem Gase durch Erhitzen als weit zweckmässiger empfahl. In Rücksicht auf den Zweck, welcher nach dem ursprünglichen Verfahren von Marsh erreicht werden sollte, musste der Apparat von Marsh früher die Einrichtung haben, dass in demselben das Arsenwasserstoffgas mit möglichst wenig Wasserstoff gemengt erhalten wurde, was natürlich nicht der Fall ist bei unserem, Fig. 7 abgebildeten Apparate. Giebt man viel auf die Arsenflecken, so muss man das Gasentwickelungsgefäss möglichst klein nehmen, damit möglichst wenig Raum über der Flüssigkeit bleibe.

Will man aus Substanzen, welche an Arsen unzweifelhaft reich sind, Arsenflecken darstellen, z. B. aus Körnchen arseniger Säure, aus grünen Farben, Tapeten u. s. w., so reicht man mit einem sehr einfachen Apparate aus. Man kann dann nämlich ein Kochfläschchen anwenden, in dessen Mündung ein spitz ausgezogenes Glasröhrchen mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt ist. Man giebt Zink und verdünnte Schwefelsäure in das Fläschchen, hierauf die Substanz (die arsenige Säure aufgelöst in ein wenig schwefelsäurehaltigem Wasser). Die Flamme des angezündeten Gases ist weiss und giebt auf Porzellanschälchen schöne Flecken. Der einfache Apparat kann durch Benutzung einer Kugelröhre, zur Condensation des Wasserdunstes, auch wohl durch eine Trockenröhre noch verbessert werden.

Nur die Säuren des Arsens oder die durch Schwefelsäure sauer gemachten Lösungen von arsenigsaurem und arsensaurem Kalium, Natrium, Calcium und ähnlicher Salze, sowie Chlorarsen, können in dem Wasserstoffgasapparate zur Erzeugung von Arsenwasserstoffgas benutzt werden; weder metallisches Arsen noch Schwefelarsen darf man dazu benutzen; ersteres giebt keine Spur dieses Gases, letzteres nur sehr geringe Mengen desselben [1]). Aber auch bei jenen ist das Auftreten der gasförmigen Arsenverbindungen noch an das Nichtvorhandensein gewisser Substanzen geknüpft. Freies Chlor, Salpetersäure und ähnliche oxydirende Körper, sowie Quecksilbersalze und wahrscheinlich noch andere Metallsalze verhindern es gänzlich. Aus diesem Grunde ist es am besten, die in die Gasentwickelungsflasche zu bringende, auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit genau so darzustellen, wie es oben angegeben, und man hat dann nur dafür zu sorgen, dass

[1]) Man glaubte früher, dass Schwefelarsen durch Wasserstoff *in statu nascendi* nicht zersetzt werde. Vergl. S. 174.

sie völlig frei sei von Salpetersäure. Ich sehe keinen Nutzen davon, die Arsensäure als arsensaures Ammon-Magnesium zu fällen, den Niederschlag auf einem Filter zu sammeln, in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und die Lösung in das Gasentwickelungsgefäss zu bringen. Salzsäure schadet der Entwickelung von Arsenwasserstoffgas nicht, aber da diese Säure sich leicht verflüchtigt, so ist es besser, dieselbe auszuschliessen; auch giebt sie, nach Wackenroder, leicht Veranlassung zur Entstehung von Flecken, auch wenn kein Arsen vorhanden ist (Zinkflecken). Jedenfalls ist die Anwendung einer langen Schicht von Kaliumhydroxyd in der Trockenröhre bei der Prüfung stark salzsäurehaltiger Flüssigkeit ganz unerlässlich, um jede Spur von Chlorwasserstoff zurückzuhalten [1]).

Die Empfindlichkeit des Verfahrens Berzelius-Marsh darf eine ausserordentliche genannt werden. J. Otto hat darüber und wie weit das ursprüngliche Verfahren von Marsh diesem nachsteht, Versuche anstellen lassen, mit dem S. 186 abgebildeten Apparate, dessen Gasentwickelungsflasche, eine gewöhnliche Kochflasche von etwa 200 g Capacität, bei dem Versuche etwa bis zur Hälfte des Bauches mit Flüssigkeit gefüllt war. Die Lösung der arsenigen Säure, welche in den Apparat gebracht wurde, war durch Auflösen der Säure in natronhaltigem Wasser und Ansäuern dieser Lösung mit Schwefelsäure dargestellt. Die starke Lösung enthielt in 1 ccm 1 mg arsenige Säure (1 g im Liter); die schwächere Lösung enthielt ein Zehntel dieser Menge ($^1/_{10}$ mg in 1 ccm), die noch schwächere ein Hundertstel dieser Menge ($^1/_{100}$ mg in 1 ccm).

1 mg arseniger Säure gab nicht allein in dem engeren Theile der Reductionsröhre, sondern auch in der Wölbung des weiteren Theiles, einen starken Spiegel. Es war nicht möglich, zu vermeiden, dass während des Versuches, also während die Röhre glühte, die Flamme des brennenden Gases die charakteristische Färbung zeigte und auf Porzellan kleine Arsenflecken gab. Bei Anwendung einer Röhre mit

[1]) Nach Beckurts ist die Gegenwart von Salzsäure in dem Marsh'schen Apparate durchaus nicht so verwerflich, soll im Gegentheil die Entstehung der Spiegel dadurch befördern, dass sie eine schnellere Gasentwickelung bedingt, als die Schwefelsäure, auch sollen immer dann die räthselhaften Spiegel enstehen, wenn die Gasentwickelung „recht stürmisch“ ist, gleichgültig, ob diese mittelst Salzsäure oder Schwefelsäure hervorgerufen wurde (vergl. den Aufsatz: Zur Anwendung von Salzsäure im Marsh'schen Apparate; Arch. d. Pharm., 1884, Bd. 22, S. 14). Jedenfalls halte ich aber die Anwendung stark salzsäurehaltiger Flüssigkeiten ohne Weiteres nach wie vor für unstatthaft, übereinstimmend mit Selmi, der diese so weit zu verdünnen räth, dass sie im Apparate mit dem Zink keine Dampfbläschen mehr bilden, und dann weiter empfiehlt, das Chlorcalciumrohr mit einer langen Schicht Aetzkali zu beschicken — nur dann brauche man nicht zu befürchten, dass Salzsäuregas in das Reductionsrohr gelange, sei also Rückbildung von Chlorarsen ausgeschlossen. Selmi war damals noch nicht bekannt, dass Aetzkali auf Arsenwasserstoff, wie auf Antimonwasserstoff zersetzend einwirkt.

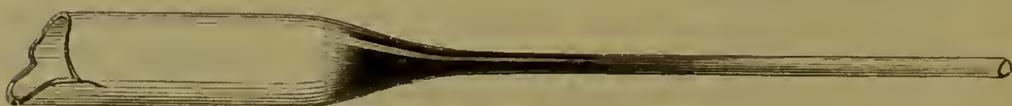
zwei Verengerungen entstand auch in der zweiten Verengerung noch ein starker Spiegel.

$^1/_{10}$ mg arseniger Säure gab einen dunkeln, langen Spiegel in der Verengerung der Röhre. Von dieser Menge konnten, wenn die Röhre nicht glühte, nur Andeutungen von Flecken auf Porzellan erhalten werden, während $^2/_{10}$ mg kleine Flecken gaben.

$^1/_{20}$ mg arseniger Säure gab einen, dem vorigen Spiegel ganz gleichen, nur halb so grossen Spiegel.

$^1/_{100}$ mg arseniger Säure gab einen, wenn man die Röhre auf weisses Papier legte, vollkommen deutlichen bräunlichen Anflug.

Fig. 10.



Spiegel von 1 mg arseniger Säure.

Fig. 11.



Spiegel von $^1/_{10}$ mg arseniger Säure.

Fig. 12.



Spiegel von $^1/_{20}$ mg arseniger Säure.

Fig. 13.



Anflug von $^1/_{100}$ mg arseniger Säure.

Wurde die Gasentwickelungsflasche gegen eine, etwa zweimal grössere vertauscht, so gab diese Menge erst nach weit längerer Zeit (über eine Stunde) einen erkennbaren Anflug, der auch nicht die Stärke des vorigen erreichte.

Die Stärke der Reaction war in allen Fällen unverändert, wenn auch die arsenige Säure zuvor in Arsensäure verwandelt wurde.

Der Umstand, dass, bei Wiederholung der Versuche, die Reactionen für gleiche Mengen von arseniger Säure sich stets gleich stark zeigten, wird die vorstehenden Figuren rechtfertigen, welche eine Ansicht von der Stärke der Spiegel und des Anfluges zu geben versuchen.

Bei Versuchen zur Ermittelung der Menge des Arsens, welche in der Reductionsröhre, als Spiegel, von einer gewissen Menge arseniger Säure resultirt, zeigte sich, dass hierauf die Menge der Flüssigkeit, welche auf einmal in die Gasentbindungsflasche eingegossen wird, von dem grössten Einflusse [1]) ist. Zwei, mit grosser Sorgfalt ausgeführte Versuche gaben, durch Wägen der Röhre vor und nach dem Versuche, von 10 mg arseniger Säure 7 mg Arsen, welche 9,2 mg der ersteren entsprachen. Die Reductionsröhre war zweimal verengert und wurde durch zwei Lampen erhitzt. Dauer des Versuches $1^1/_2$ Stunden; es wurde auf einmal nie mehr als 1 mg arseniger Säure eingegossen. Wurde die arsenhaltige Lösung in grösserer Menge eingegossen, der Versuch in kürzerer Zeit beendet, so verminderte sich die Menge des Arsens auf 5 mg, in einem Falle sogar auf 3,5 mg [2]).

Ursprünglich wurde von Marsh empfohlen, den mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bereiteten Auszug der organischen, auf Arsen zu untersuchenden Massen, wenn nöthig nach vorgenommener Concentration durch Eindampfen, in das Gasentbindungsgefäss zu geben. Aber abgesehen davon, dass dies nur geschehen kann, wenn ausschliesslich auf Arsen zu untersuchen ist, dass ferner beim Eindampfen des Auszuges sich Chlorarsen verflüchtigen kann, und dass endlich in dem Auszuge Körper vorkommen können, welche das Auf-

---

[1]) Dragendorff schiebt den Verlust auf die Bildung von starrem Arsenwasserstoff.

[2]) Es braucht wohl kaum auf die Bedeutung dieser Spiegel für die Ermittelung der Menge des Arsens in solchen Fällen, wo die Bestimmung desselben auf gewichtsanalytischem Wege nicht mehr möglich ist, hingewiesen zu werden. So konnte z. B. bei dem S. 109 erwähnten Process Brandes-Krebs, durch eine Vergleichung jener Spiegel mit den aus den Leichentheilen des Bäckermeisters Krebs dargestellten Spiegeln, die Quantität des vorhandenen Arsens annähernd abgeschätzt werden. Es dürfte nicht uninteressant sein, hier beiläufig zu erwähnen, dass es bei diesem Processe Grote und auch mir gelungen ist, Arsen in dem Fussboden eines Zimmers unter Umständen nachzuweisen, welche die Möglichkeit des Nachweises *a priori* im hohen Grade unwahrscheinlich machten. Das Arsen war dem Fussboden durch erbrochene Massen des Krebs, welchem seine Ehefrau wiederholt wenige Tropfen einer sehr schwachen Lösung von arseniger Säure (Aufguss von Fliegenstein) beigebracht hatte, mitgetheilt worden. Obgleich nun in dem Erbrochenen nach Lage der Sache nur sehr geringe Mengen von Arsen enthalten gewesen sein konnten, der Kranke sich nicht häufig und stets in ein neben seinem Bette befindliches Speibecken erbrochen, ausserdem die Frau das Uebergespritzte sogleich sorgfältigst entfernt hatte, und der Fussboden nach dem Tode des Krebs mehr als vierzig Mal mit Seife gescheuert war, konnten wir doch noch Spuren des Giftes an den beiden Stellen, wo das Speibecken gestanden hatte, nachweisen. 50 g Holz, durch Abhobeln der einen Stelle entnommen, lieferten einen Spiegel, welcher, nach seiner Stärke zu urtheilen, $^1/_{100}$ mg arseniger Säure entsprach. 40 g Holz von der zweiten Stelle gaben einen Spiegel, welcher beiläufig $^1/_{50}$ mg arseniger Säure entsprach. Auch in dem Sande und Schmutze einer Fuge, welche sich in unmittelbarer Nähe der einen Stelle befand, war eine Spur Arsen nachzuweisen. Das Holz, sowie der Schmutz von anderen Stellen des Fussbodens, welche nicht mit den erbrochenen Massen in Berührung gekommen waren, enthielten keine nachweisbare Menge von Arsen.

treten von Arsenwasserstoffgas hindern, verursacht der Gehalt an organischen Substanzen in dem Auszuge meistens eine so starke Schaumbildung, dass ein Uebersteigen des Inhaltes stattfindet und der Versuch unausführbar wird. Auf eine Beschwichtigung des Aufschäumens durch Aufgiessen von Oel oder Zusatz von Weingeist, wie es vorgeschlagen wurde, ist mit Sicherheit nicht zu rechnen. Ueberdies soll Wasserstoffgas, das sich aus Flüssigkeiten entwickelt, worin organische Substanzen enthalten sind, braune Flecken auf Porzellan geben können.

Später empfahl man zur Bildung von Arsenflecken und Arsenspiegeln die Flüssigkeit zu benutzen, welche durch Behandeln der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten wird, nämlich diese in das Gasentbindungsgefäss zu bringen. Auch hierbei darf, begreiflich, nur die Untersuchung auf Arsen gefordert sein, auch hier können Körper vorhanden sein, welche die Bildung von Arsenwasserstoffgas hemmen, und dass die grosse Menge von Salzsäure, welche sich in dieser Flüssigkeit befindet, sehr lästig und störend sein muss, ergiebt sich aus Früherem.

Ausser den angeführten Gründen, welche gegen die unmittelbare Verwendung des Säureauszuges aus den zu untersuchenden Substanzen und der mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltenen Flüssigkeit zur Bildung von Arsenspiegeln und Arsenflecken sprechen, rieth aber noch ein anderer Grund von deren Benutzung ab. Nicht lange nach dem Bekanntwerden des Verfahrens von Marsh machten nämlich Pfaff und Thompson, unabhängig von einander, die interessante Entdeckung, dass es auch ein dem Arsenwasserstoffgas entsprechendes Antimonwasserstoffgas giebt, welches sich unter denselben Umständen bildet, unter denen das Arsenwasserstoffgas auftritt, und welches ganz dieselben Erscheinungen beim Erhitzen, Verbrennen u. s. w. zeigt, wie das Arsenwasserstoffgas. Bringt man z. B. in die Gasentbindungsflasche unseres Apparates, zu dem Zink und der verdünnten Schwefelsäure, Antimonoxyd, Antimonchlorid oder Brechweinstein, so entweicht neben dem Wasserstoffgase auch Antimonwasserstoffgas; die Flamme des brennenden Gases erscheint weiss, setzt an hineingehaltenes Porzellan Flecken von metallischem Antimon ab, in der erhitzten Röhre entsteht ein Spiegel von Antimonmetall, und lässt man das Gas in eine Lösung von salpetersaurem Silber treten, so bringt es darin einen schwarzen Niederschlag hervor. Alles wie beim Arsen!

Nach dieser Entdeckung von Pfaff und Thompson erschien natürlich das Verfahren von Marsh (Berzelius-Marsh) in hohem Grade trügerisch, besonders in Berücksichtigung, dass bei einer gemuthmaassten Vergiftung Brechweinstein als Brechmittel gegeben zu werden pflegt. Sollte daher das Verfahren nicht ganz verworfen werden, so mussten Mittel gefunden werden, die nach demselben erhaltenen Reactionen mit Sicherheit als Arsenreactionen zu erkennen,

oder es musste ein Weg gefunden werden, das Antimon auszuschliessen. In der That wurden nun unterscheidende Kennzeichen der Arsenspiegel und der Arsenflecken und der Antimonspiegel und Antimonflecken viele und so sichere gefunden, dass eine Verwechselung des Antimons mit Arsen nicht mehr denkbar war. Sie sind überflüssig geworden durch den von Meyer ermittelten Weg, das Antimon als antimonsaures Natrium vollständig zu beseitigen (S. 182). Er ist eine der wichtigsten Errungenschaften der gerichtlichen Chemie; er kann unter allen Umständen betreten werden; es ist kein Grund vorhanden, ihn nicht einzuschlagen; es ist stets möglich und stets zweckmässig, eine von Antimon freie Flüssigkeit in das Gasentwickelungsgefäss zu bringen; eine Verwechselung der Spiegel und Flecken des Arsens mit den Spiegeln und Flecken des Antimons kann daher bei der Untersuchung auf Arsen nicht mehr vorkommen [1]).

Wenn man nun aber auch auf Ausschliessung des Antimons hingearbeitet hat, immer wird man die Reactionen, welche durch das Verfahren Berzelius-Marsh erhalten worden sind, als Arsenreactionen zu constatiren haben, und der Richter fordert diese Constatirung. Dass in dem Folgenden, dem charakteristischen Verhalten des Arsenspiegels und der Arsenflecken die charakteristischen, unterscheidenden Eigenschaften und das charakteristische, unterscheidende Verhalten des Antimonspiegels und der Antimonflecken hinzugefügt sind, ungeachtet gesagt wurde, es könne bei der Untersuchung auf Arsen eine Verwechselung der Spiegel und Flecken dieses Metalles mit den Spiegeln und Flecken des Antimons nicht mehr vorkommen, weil man das Antimon ausschliesse, hat darin seinen Grund, dass man bei einer Vergiftung mit Antimonpräparaten, wenn Antimon gefunden ist, Antimonspiegel und Antimonflecken erzeugen kann, um das Vorhandensein dieses Metalles zu constatiren (siehe Nachweisung des Antimons).

Der in der Glasröhre entstandene Arsenspiegel ist stark glänzend, schwarzbraun oder braunschwarz, und gegen ein Stück weisses Papier gehalten, wo er nicht zu dick, vollkommen durchscheinend braun. — Der Antimonspiegel ist zunächst der erhitzten Stelle, wo er theilweise zu Kügelchen schmilzt, fast silberweiss, entfernter von der Flamme fast schwarz, und er bildet in den dünnsten Lagen keinen zusammenhängenden, glänzenden, braun durchscheinenden Ueberzug in der

[1]) Vergl. meine Angaben oben S. 183, Anm. 1. Uebrigens hat bereits vor Jahren Kubel bei einem Versuche, wo Schwefelantimon nach dem Verfahren von Meyer behandelt und die vom antimonsauren Natrium abfiltrirte Flüssigkeit, nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure, in die Gasentwickelungsflasche des Apparates gebracht wurde, keinen Anflug von Antimon in der Reductionsröhre erhalten. — Berzelius hatte früher schon empfohlen, das rohe Schwefelarsen, behufs der Zerstörung der organischen Substanzen, mit Salpetersäure-Salz zu schmelzen; aber er liess Kalisalpeter nehmen, weil damals die Unlöslichkeit des antimonsauren Natriums noch nicht bekannt war.

Röhre, sondern es erscheint die Röhre dadurch nur wie durch einen braunschwarzen Staub getrübt.

Da das Antimonwasserstoffgas bei niederer Temperatur zersetzt wird als das Arsenwasserstoffgas, so bildet das antimonwasserstoffhaltige Wasserstoffgas beim Durchgange durch die erhitzte Röhre nicht allein hinter der erhitzten Stelle, sondern auch vor derselben einen Metallspiegel, wenn die Menge des Antimonwasserstoffgases nicht sehr gering ist.

Der Arsenspiegel lässt sich durch gelindes Erhitzen in dem Wasserstoffgasstrome äusserst leicht forttreiben, und es entweicht dabei viel Arsen mit dem Gase, so dass dasselbe unangezündet den charakteristischen Arsengeruch im hohen Grade verbreitet. Wird das Gas angezündet, so färbt sich, bei der Verflüchtigung des Arsens, die Flamme sofort bläulichweiss, und es entstehen starke Flecken auf in dieselbe gehaltenem Porzellan. — Der Antimonspiegel erfordert zur Verflüchtigung eine weit höhere Temperatur, und man erhält während der Verflüchtigung nur bei sehr lebhafter Gasentwickelung Antimonflecken auf Porzellan, weil nur dann nicht alles Antimon in der Röhre abgelagert wird. Das unangezündet entweichende Gas ist völlig geruchlos. Vor der Verflüchtigung ändert der Antimonspiegel an der erhitzten Stelle sein Aeusseres; er schmilzt nämlich zu kleinen, glänzenden, wenigstens mit der Loupe erkennbaren Kügelchen, was bei dem Arsenspiegel nicht der Fall ist (Wöhler).

Die Flecken, welche das arsenwasserstoffgashaltige Wasserstoffgas bei der unvollständigen Verbrennung auf Porzellan hervorgebracht hat, die Arsenflecken, sind glänzend schwarzbraun, an dünnen Stellen braun oder schön hellbraun durchscheinend. Nur bei sehr bedeutendem Gehalte des Gases an Arsenwasserstoffgas gleichen sie den Antimonflecken. — Die Antimonflecken erscheinen, wenn sie nicht zu dünn sind, sammetschwarz, nicht glänzend, und zeigen in der Mitte meistens einen weissen Anflug; sind sie sehr dünn, so haben sie Glanz, aber die Farbe ist auch dann nicht braun, sondern eisenschwarz oder dunkel graphitfarben, und nur an dem äussersten Saume lässt sich bräunlichgraue Färbung erkennen.

Die Arsenflecken werden beim Betupfen mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium sogleich aufgelöst — auf die Antimonflecken wirkt die Lösung nicht. Ein äusserst treffliches Unterscheidungsmittel, auf welches zuerst Bischoff aufmerksam gemacht hat. Die Lösung des unterchlorigsauren Natriums darf kein freies Chlor enthalten, sie darf nicht nach Chlor riechen, nur nach unterchloriger Säure[1]). Ein Tropfen der Lösung wird mittelst eines Glas-

[1]) Man bereitet sie durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Natrium, oder man giebt zu concentrirtem Chlorwasser eine Lösung von kohlensaurem Natrium, oder man fällt einen klaren, wässerigen Auszug aus Chlor-

stabes neben einen Flecken gebracht, dann lässt man den Tropfen über den Flecken fliessen. Sollten beide Metalle vorhanden sein, so nimmt das Arsen, als das flüchtigere Metall, den äussersten Saum des Fleckens ein, und es verschwindet dann dieser äussere braunschwarze Theil. Befindet sich bei dem Arsen eine geringe Menge Antimon, so wird der Flecken vollständig gelöst (Wackenroder [1]).

Bringt man, mittelst eines Glasstabes, auf einen Arsenflecken einen Tropfen Schwefelammonium, und erwärmt man die Stelle des Schälchens, auf welcher sich der Flecken befindet, über einer kleinen Flamme, so löst sich derselbe vollständig auf. Lässt man dann den Tropfen eintrocknen, was durch Blasen auf die erwärmte Stelle befördert wird, so bleibt ein rein gelber Rückstand von Schwefelarsen. — Verfährt man auf gleiche Weise mit einem Antimonflecken, so wird ein orangerother Rückstand von Schwefelantimon erhalten. Ebenfalls ein charakteristisches Unterscheidungszeichen, welches von H. Rose aufgefunden ist. — Betupft man das Schwefelarsen mit einem Tropfen Salzsäure, so löst es sich nicht, während das Schwefelantimon sehr leicht gelöst wird. — Eine Lösung von kohlensaurem Ammon löst, umgekehrt, das Schwefelarsen, wirkt nicht auf das Schwefelantimon.

Betupft man einen Arsenflecken mit Salpetersäure von 1,26 bis 1,30 specifischem Gewicht, so entsteht eine Lösung von arseniger Säure. In dieser bringt eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber [2]) oder eine Lösung von salpetersaurem Silber, nach vorsichtigem Neutralisiren mit Ammoniak, den charakteristischen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber hervor. — Ein Antimonflecken verschwindet beim Betupfen mit der Salpetersäure ebenfalls, es entsteht eine Lösung oder eine von Antimonoxyd weisslich trübe Flüssigkeit, in welcher Silberlösung keine Reaction hervorbringt. — Der Versuch erfordert eine feine Hand. Die Salpetersäure wird mittelst eines dünnen Glasstabes auf einen möglichst starken Flecken gebracht und darauf ausgebreitet. Sollte nach einigen Minuten der Flecken nicht verschwunden sein, so setzt man noch ein wenig Säure zu. Gelindes Erwärmen des Schälchens, unter der Stelle, auf welcher sich der Flecken befindet, über einer kleinen Flamme, beschleunigt das Verschwinden. Sind dunkle Theilchen nicht mehr vorhanden, so setzt man vorsichtig, auf gleiche Weise wie die Salpetersäure, einen kleinen Tropfen der Silberlösung hinzu. War der Flecken ein Arsenflecken, so entsteht der gelbe Niederschlag entweder sogleich oder nach dem Zugeben einer

---

kalk mittelst einer Lösung von Soda und filtrirt von dem abgeschiedenen kohlensauren Calcium ab.

[1]) Pharm. Centralbl. 1852, S. 406.

[2]) Eine Lösung von salpetersaurem Silber, zu welcher man genau soviel (nicht mehr!) Ammoniakflüssigkeit gegeben hat, als zum Verschwinden des entstandenen Niederschlages erforderlich ist.

Spur von Ammoniak. Man bringt hierzu die verdünnte Ammoniakflüssigkeit mit dem Glasstäbchen an den Rand des Tropfens und lässt sie in diesen fliessen. Der gelbe Niederschlag kommt an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten zum Vorschein, und es lässt sich mit dem Glasstäbchen soviel in den Tropfen einrühren, als eben nöthig ist. Noch besser ist es, einen in Ammoniakflüssigkeit getauchten Glassstab über den Tropfen zu halten, so dass nur der Dunst der Ammoniakflüssigkeit auf den Tropfen wirkt. — Erwärmt man, wie angegeben, das Schälchen unterhalb der Stelle, wo der Flecken durch Salpetersäure zum Verschwinden gebracht ist, und bläst man auf die Stelle, so verdampft die Säure ohne zu kochen, und es bleibt ein weisser Anflug zurück, mag der Flecken ein Arsenflecken oder ein Antimonflecken sein. Im ersten Falle ist der Anflug arsenige Säure, resp. Arsensäure; bringt man einen Tropfen salpetersauren Silber-Ammoniaks auf die Stelle, so entsteht der bekannte gelbe oder braunrothe Niederschlag. Im anderen Falle ist der Anflug Antimonoxyd; ein Tropfen salpetersaures Silber-Ammoniak erzeugt auf der noch warmen Stelle einen dunkelschwarzen Flecken von Silberoxydul. Das Antimonoxyd oxydirt sich nämlich höher auf Kosten des Sauerstoffs des Silbersalzes (Bunsen, welcher Salpetersäure von 1,42 nehmen lässt). — Wird auf die Stelle des Schälchens, wo ein Arsenflecken durch Salpetersäure bei nicht hoher Temperatur oxydirt worden ist, ein Tropfen gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser gebracht, so entsteht eine citrongelbe Fällung von Schwefelarsen, während, wenn der Flecken ein Antimonflecken war, eine orangefarbene Fällung von Schwefelantimon auftritt.

Haben sich durch die vorstehenden Versuche die Flecken auf dem Porzellanschälchen als Arsenflecken zu erkennen gegeben, so sind begreiflich auch die Spiegel in den Reductionsröhren unzweifelhaft Arsenspiegel. Ungeachtet dieser Gewissheit muss doch mindestens ein einziger, aber höchst wichtiger Versuch mit einem Spiegel angestellt werden. Es giebt nämlich für Arsen kaum etwas, was mehr charakteristisch wäre, als der Geruch, den dasselbe beim Verflüchtigen in der Luft verbreitet; diesen Geruch auftreten zu lassen, dazu eignet sich am besten ein Spiegel in dem engeren Theile der Reductionsröhre. Man ritzt die Reductionsröhre hinter der Stelle, wo sich der Spiegel befindet, also in dem ausgezogenen Theile, vorsichtig mit einer flachen, scharfen Feile, oder mit einem Diamant, und bricht sie vorsichtig durch. Dann bringt man die äusserste offene Spitze des Endes der Röhre, wo der Spiegel liegt, in eine sehr kleine Flamme einer einfachen Spirituslampe. Die Flamme färbt sich einen Augenblick bläulichweiss, und man nimmt den charakteristischen, knoblauchartigen Geruch deutlich wahr, wenn man die erhitzte Stelle der Röhre rasch unter die Nase bringt. Stellt man den Versuch vorsichtig an, so geht bei demselben nur ein kleiner Theil des Spiegels verloren. Es ist dies,

wie man sieht, derselbe Versuch, welcher mit dem aus einem Körnchen weissen Arseniks erhaltenen Spiegel angestellt wird (S. 157).

Sind keine Flecken auf Porzellan erhalten worden, war es nur möglich, in zwei Reductionsröhren oder in einer zweimal verengerten Reductionsröhre kleine Spiegel zu erhalten, oder hat man gar nur Anflüge bekommen, so ist der vorstehend beschriebene Versuch von noch grösserer Bedeutung, denn es kann dann der einzige Versuch sein, durch welchen sich die Ablagerung mit Sicherheit als Arsen erkennen lässt; er muss jedenfalls angestellt werden. In Rücksicht auf diesen Versuch habe ich schon oben S. 192 gesagt, dass man bei dem Reductionsversuche, in unserem Apparate, wenn sich auch nur sehr geringe Spuren von Arsen zeigten, doch suchen müsse, zwei Anflüge zu bekommen. Selbstverständlich darf man einen zweiten Anflug nicht eher bilden, als bis der erste Anflug hinreichend deutlich und charakteristisch entstanden ist. Der leiseste Anflug giebt den Arsengeruch, wenn man mit Umsicht und Vorsicht verfährt. Ist nur ein einziger Anflug vorhanden, so theilt man denselben, indem man die Reductionsröhre nicht hinter dem Anfluge ritzt und abbricht, sondern an einer Stelle, auf welcher sich Anflug befindet. Der eine, kleinere Theil kann dann zu dem Versuche dienen, der andere Theil zu den Acten kommen. Es ist möglich gewesen, von einem solchen Theile des Anfluges aus $^1/_{100}$ mg arseniger Säure, den Arsengeruch noch deutlich wahrzunehmen. Auch beim Vorhandensein eines Spiegels ist natürlich durch Theilung ein für den Versuch ausreichendes Stück leicht zu erhalten.

Sind die Spiegel hinreichend stark genug, so lassen sich damit auch mehrere von den Versuchen anstellen, welche zur Erkennung der Arsenflecken oben angeführt wurden, so z. B. die Prüfung mit salpetersaurem Silber oder salpetersaurem Silber-Ammoniak. Um die Lösung in Salpetersäure zu bewerkstelligen, bringt man einen Tropfen der Säure auf ein Porzellanschälchen und hält die Reductionsröhre mit dem offenen engen Ende, wo sich der Spiegel befindet, in den Tropfen. Durch Capillarität wird meistens schon eine hinreichende Menge der Säure aufgesogen, wenn nicht, so hilft man saugend mit dem Munde nach. Der Spiegel löst sich, wenn die Säure hinreichend stark ist; durch vorsichtiges Einblasen lässt sich der Tropfen der Lösung auf das Porzellanschälchen bringen. Saugt man dann einen Tropfen Wasser auf, so kann die Röhre auch noch ausgespült werden. Die Prüfung mit Silberlösung wird nun so ausgeführt, wie es S. 158 gelehrt wurde.

Die Prüfung einer Salpetersäure-Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser ist, wo möglich, ebenfalls auszuführen, und sehr leicht lässt sich auch die Prüfung der Spiegel mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium bewerkstelligen; man saugt einen Tropfen davon in die Röhre (S. 202).

Hat man Flecken auf Porzellan erhalten, hinreichend stark für alle wichtigen Versuche, und hat man die Versuche mit Erfolg an-

gestellt, so steht dann begreiflich auch nichts entgegen, die Versuche mit den zugleich erhaltenen Spiegeln zu wiederholen.

Nach der Prüfung der Flecken und Spiegel wird nun zur Prüfung der Silberlösung geschritten, in welche man das aus unserem Apparate entweichende Gas geleitet hat, nachdem Flecken und Spiegel gebildet worden sind (S. 192). Wie gesagt, bringen Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas, beide, in der Lösung von salpetersaurem Silber einen dunkeln Niederschlag hervor (S. 200). So ähnlich hiernach auf den ersten Blick die Wirkung des Silbersalzes auf das Arsenwasserstoffgas und auf das Antimonwasserstoffgas zu sein scheint, so verschieden ist sie doch bei genauerer Betrachtung. Bei Einwirkung des Silbersalzes auf den Arsenwasserstoff wird sowohl der Wasserstoff desselben als auch das Arsen oxydirt, es scheidet sich deshalb metallisches Silber aus und die Flüssigkeit enthält arsenige Säure, neben dem Ueberschusse an Silbersalz und freier Salpetersäure. — Von dem Antimonwasserstoffgase wird beim Eintreten in die Silberlösung nur der Wasserstoff oxydirt, das Antimon scheidet sich neben dem reducirten Silber oder in Verbindung mit diesem, als Antimonsilber aus, die abfiltrirte Flüssigkeit enthält auch nicht die geringste Spur von Antimon.

Ist daher in der Silberlösung ein dunkler Niederschlag entstanden, so filtrirt man diesen ab und giebt dann zu der klaren Flüssigkeit, mit der grössten Behutsamkeit, Ammoniakflüssigkeit. Entsteht ein gelber Niederschlag (arsenigsaures Silber), so ist dadurch das Arsen unzweifelhaft nachgewiesen. Bei dem Zugeben der Ammoniakflüssigkeit lässt man am besten immer nur einen Tropfen derselben, auf einmal, vorsichtig auf die Oberfläche der zu prüfenden Flüssigkeit fallen, so dass zwei, durch ihr specifisches Gewicht verschiedene Flüssigkeiten entstehen, eine obere ammoniakalische, eine untere saure. An der Berührungslinie der beiden Schichten zeigt sich dann zuerst die Ausscheidung des gelben Niederschlages, und durch vorsichtiges und allmähliches Vermengen der oberen Schicht mit der unteren kann man leicht so viel Ammoniak zu der letzteren bringen, dass der entstehende Niederschlag permanent bleibt. — Hat man so den gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber bekommen, so kann man das Silber aus der Flüssigkeit durch Salzsäure fortschaffen, das Arsen mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen fällen, dies auf einem Filter sammeln, in Ammoniak lösen, die Lösung verdampfen und das Schwefelarsen zu Reductionsversuchen verwenden. Auch andere Versuche können natürlich mit dieser Flüssigkeit angestellt werden.

Ist in der von dem dunklen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit kein Arsen gefunden worden, muss der Niederschlag also durch Antimonwasserstoff hervorgebracht sein, so lässt sich in demselben das Antimon sehr leicht nachweisen. Er giebt nämlich das Antimon sehr leicht an eine siedende Lösung von Weinsäure ab, und in dieser Lösung

entsteht durch Schwefelwasserstoffwasser (starkes) ein orangefarbener Niederschlag (Hofmann).

Es ist sehr überflüssig zu sagen, dass das früher so wichtige abweichende Verhalten der Silberlösung gegen Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas jetzt ebenfalls die Bedeutung verloren hat. Man betrachte deshalb das Einleiten des Gases in die Silberlösung nur als Nebensache, denke nicht eher daran, dies zu thun, als bis man Spiegel und Flecken hinreichend erhalten. Dass eine Goldchloridlösung noch Vorzüge vor der Silbersalzlösung habe, wie Lassaigne behauptet, glaube ich nicht; ich habe gesehen, dass eine saure Goldlösung durch ein Gas nicht mehr getrübt wurde, welches eine Silberlösung noch deutlich dunkel färbte. Jedenfalls wird also die Goldlösung völlig neutral sein müssen.

Durch die im Vorstehenden ausführlich beschriebenen Versuche zur Erkennung des Arsens wird es unzweifelhaft erwiesen, ob Flecken und Spiegel von Arsen herrühren, ob überhaupt Arsen in der untersuchten Substanz vorhanden war, und wird namentlich auch eine Verwechselung von Arsen mit Antimon unmöglich. Alle die übrigen, in grosser Zahl vorgeschlagenen prüfenden Versuche haben keinen Vorzug vor diesen; einige stehen diesen sogar nach, weil sie weniger untrügerisch sind. Die folgenden mögen hier eine Stelle finden.

Legt man ein Stück mit Wasser benetzten Phosphor in ein Porzellanschälchen, und deckt man über dasselbe das Porzellanschälchen, auf welchem man Flecken hat entstehen lassen, so verschwinden die Flecken, wenn sie Arsenflecken sind, sehr bald, aber nur äusserst langsam, wenn sie Antimonflecken sind (Cottereau). Durch das von dem Phosphor erzeugte Ozon wird nämlich das Arsen sehr rasch, das Antimon sehr langsam oxydirt (Schönbein). Die Stellen, auf denen sich die Arsenflecken befanden, röthen dann feuchtes Lackmuspapier stark, die Stellen, auf denen die Antimonflecken sich befanden, röthen dies Papier nicht (Schönbein).

Bringt man einige Körnchen Jod in ein Porzellanschälchen und deckt man über dasselbe ein Porzellanschälchen mit Metallflecken, so färben sich die Arsenflecken blassgelbbraun und dann in wenigen Minuten an der Luft gelbbraun. Diese Färbung verschwindet durch das Aussetzen an die Luft, rascher beim Anhauchen. — Antimonflecken färben sich unter gleichen Umständen carmeliterbraun, die Farbe geht jedoch bei Zutritt der Luft ins Orange über und ist beständig. — Bringt man, nachdem die gelben Flecken des Arsens durch Anhauchen verschwunden sind, starkes Schwefelwasserstoffwasser auf die Stelle, so kommen von neuem gelbe Flecken zum Vorschein, die auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit sogleich verschwinden. Die Flecken von Antimonjodid, welche, wie gesagt, an der Luft nicht verschwinden, werden durch Schwefelwasserstoff in Schwefelantimon umgewandelt und widerstehen dann lange Zeit der Einwirkung von verdünnter Ammoniakflüssigkeit (Lassaigne).

Wenn man das Porzellanschälchen mit den Metallflecken über ein anderes Schälchen deckt, worin sich ein Tropfen Brom befindet, so nehmen die Arsenflecken in kurzer Zeit eine schön citrongelbe Farbe an (verschwinden, J. O.), die Antimonflecken in noch kürzerer Zeit eine orange-

rothe Farbe. Beide Flecken werden an der Luft farblos, und man kann mit Schwefelwasserstoff, wie es eben beschrieben, darauf reagiren (Slater).

Eine concentrirte Lösung von jodsaurem Kali färbt Arsenflecken zimmetfarben und löst sie gleich darauf; Antimonflecken werden binnen 3 bis 4 Stunden nicht angegriffen. — Chlorsaures Kalium löst Arsenflecken nach und nach, Antimonflecken nicht. — Nitroprussidkalium löst, umgekehrt, die Antimonflecken, nicht die Arsenflecken (Slater).

Hat man noch einen Spiegel zur Verfügung, so kann damit der folgende Versuch angestellt werden. Man setzt die Reductionsröhre, in welcher sich der Metallspiegel befindet, mit einem Apparate in Verbindung, der trocknes Schwefelwasserstoffgas liefert, und lässt durch die Röhre einen so schwachen Strom des Gases gehen, dass dasselbe, beim Ausströmen angezündet, eben noch fortbrennt, indem man den Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe gegen die Richtung des Gasstromes erhitzt. Es entsteht gelbes Schwefelarsen, wenn der Metallspiegel Arsen ist, orangefarbenes oder schwarzes Schwefelantimon, wenn derselbe Antimon ist (Pettenkofer, Fresenius).

Befestigt man nun die Röhre an einem Apparate, welcher trocknes Chlorwasserstoffsäuregas liefert (man hat nur nöthig, etwas Kochsalz in einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure zu bringen und gelinde zu erwärmen), und lässt man das Gas die Röhre durchstreichen, ohne dass man dieselbe erwärmt, so verschwindet das Schwefelantimon vollständig, indem Chlorantimon entsteht, das in dem Chlorwasserstoffgasstrome ausserordentlich flüchtig ist. Leitet man das entweichende Gas in etwas Wasser, so lässt sich dann in diesem die Gegenwart des Antimons durch Schwefelwasserstoff leicht nachweisen. — Das Schwefelarsen bleibt in dem Gasstrome völlig unverändert, da Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ohne alle Wirkung auf dasselbe ist. Durch Aufziehen von etwas Ammoniakflüssigkeit in die Röhre kann man es behuf weiterer Untersuchungen leicht in Auflösung bringen (Fresenius).

Ich wende mich nun zu dem Reductionsverfahren von R. Fresenius und Babo. Dasselbe gründet sich darauf, dass sowohl aus Schwefelarsen, als aus arsensaurem Natrium, Arsen reducirt wird, wenn man dieselben mit einem Gemenge aus Cyankalium und kohlensaurem Natrium schmilzt, und dass man das Arsen als spiegelglänzendes Sublimat erhält[1]). Bei der Reduction des Schwefelarsens bildet sich Rhodankalium (Sulfocyankalium, sulfocyansaures Kalium); bei der Reduction des Arsensäuresalzes entsteht aus dem Cyankalium cyansaures Kalium.

Man erhitzt die Flüssigkeit, welche bei Anwendung des Reductionsverfahrens von Berzelius-Marsh in den Gasentwickelungsapparat gebracht wird, also die Flüssigkeit β, mit concentrirter wässeriger

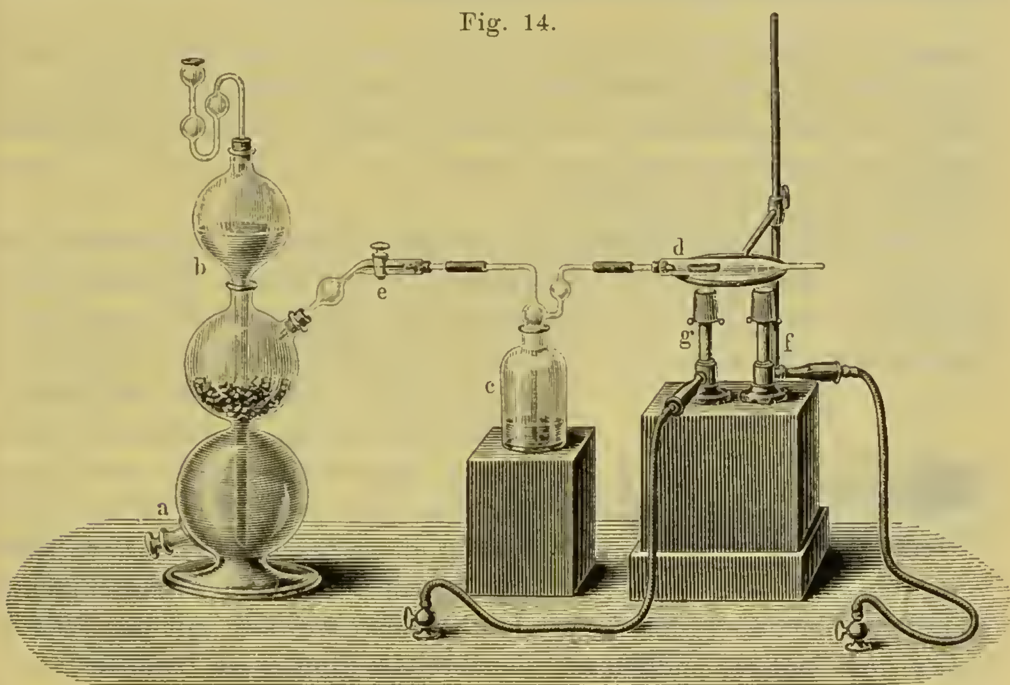
---

[1]) Es wird überhaupt das Arsen durch Cyankalium und kohlensaures Natrium aus allen Arsensäuresalzen, auch allen Arsenigsäuresalzen reducirt, und es wird das Arsen als Sublimat erhalten, wenn aus den Salzen die Metalle entweder nicht zugleich reducirt werden, oder aber, wenn die Salze zu solchen Arsenmetallen reducirt werden, welche in der Hitze das Arsen vollständig oder theilweise entlassen. Für unseren Zweck ist dies ohne Belang.

schwefliger Säure, um die vorhandene Arsensäure zu arseniger Säure zu desoxydiren (S. 179), verjagt die überschüssige schweflige Säure vollständig und leitet dann in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas. Es fällt gelbes Schwefelarsen (Tersulfid: As_2S_3) nieder, natürlich frei von anderen Schwefelmetallen und auch frei von organischen Substanzen. Man sammelt es auf einem kleinen Filter, wäscht es aus, löst es noch feucht, auf dem Filter, durch Aufgiessen von Ammoniakflüssigkeit, lässt die Lösung in ein Porzellanschälchen fliessen und verdampft sie zur Trockne, wo das Schwefelarsen zurückbleibt. Man braucht nur das Schälchen tarirt zu haben, um mit Leichtigkeit das Gewicht des Schwefelarsens bestimmen zu können.

Man dampft hierauf über dem in dem Schälchen befindlichen Schwefelarsen concentrirte Salpetersäure ab, wenn nöthig wiederholt, entfernt jede Spur von Salpetersäure durch wiederholtes Be-

Fig. 14.



feuchten des Rückstandes mit Wasser und Eintrocknen [1]), weicht dann den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser auf, giebt so viel (nicht mehr) zerriebenes, reines, wasserfreies kohlensaures Natrium hinzu, dass die Masse alkalisch ist, und trocknet diese im Schälchen, unter öfterem Umrühren, vollständig aus, indem man Sorge trägt, sie in die Mitte des Schälchens auf einen möglichst kleinen Raum zu bringen.

Die Masse vermischt man nun mittelst eines Achatpistills oder eines glatten, abgerundeten, dicken Glasstabes mit dem mehrfachen

[1]) Wenn in dem Gemisch noch eine Spur von Salpetersäure oder von einem Nitrate zurückbleibt, so kann beim Erhitzen mit Cyankalium leicht eine Explosion eintreten. Mir ist bei sorgfältigem Arbeiten nie Derartiges vorgekommen.

Volumen eines fein zerriebenen, wohlgetrockneten Gemenges aus 3 Thln. wasserfreiem kohlensaurem Natrium und 1 Thl. Cyankalium.

Den Reductionsapparat zeigt Fig. 14 (a. v. S.). *ab* ist der bekannte, von Kipp construirte, constante, sich selbst regulirende Gasentwickelungsapparat, der auf demselben Princip beruht, wie der auf S. 22 abgebildete Apparat und mit etwa haselnussgrossen Stücken von weissem Marmor und reiner verdünnter Salzsäure zur Kohlensäureentwickelung beschickt wird [1]). *c* ist eine Drechsel'sche Gaswaschflasche; sie ist in der aus der Zeichnung sich ergebenden Weise mit dem Kohlensäureentwickelungsapparate verbunden und enthält etwas

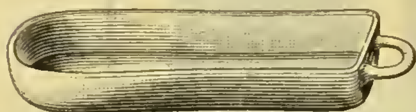
Fig. 15.



concentrirte reine Schwefelsäure zum Trocknen des Gases, gestattet auch gleichzeitig die Controle der Stärke der Gasentwickelung [2]). *d* endlich ist die Reductionsröhre, welche aus bleifreiem, schwer schmelzbarem Glase (Elementenanalysenglase) besteht und in Fig. 15 in $^1/_2$ ihrer natürlichen Grösse abgebildet ist.

Will man nun zum Reductionsversuche schreiten, so schüttet man das obige pulverige, trockne Gemisch in ein kleines Schiffchen von Porzellan, wie solches zur Aufnahme der Substanz bei organischen Elementaranalysen dient (in Fig. 16 in natürlicher Grösse dargestellt), schiebt dieses dann in die Reductionsröhre so weit hinein, dass sein der Waschflasche zugewandtes Ende etwa 4 cm von dem Ende jener absteht, verbindet hierauf die so beschickte Röhre vorsichtig, so dass aus dem Porzellanschiffchen nichts von dem Gemische in die Reductionsröhre fällt, mit der Waschflasche und legt sie endlich auf den breiten Ring eines Lampenstativs, wie sich aus der Zeichnung ohne weitere Erläuterung ergiebt. Nun öffnet man den Hahn *e* des Kipp'schen Apparates, so dass ein mässiger Strom Kohlensäure entweicht, entwässert in diesem das Gemenge im Schiffchen auf das Sorgfältigste und treibt jede dabei sich zeigende Spur von Feuchtigkeit aus der Röhre heraus. Man erwärmt dazu die Röhre gelinde in ihrer ganzen Länge, indem man mit der Flamme einer einfachen Spirituslampe oder einer kleinen Gasflamme

Fig. 16.



[1]) Dass man sich statt des Kipp'schen Apparates auch des in Fig. 2 abgebildeten Apparates oder einer einfachen Gasentwickelungsflasche mit Trichterröhre und Ableitungsröhre bedienen kann, liegt auf der Hand.

[2]) Statt dieser Gaswaschflasche kann selbstverständlich auch eine Woulf'sche oder eine einfache Kochflasche benutzt werden.

hin und her geht. Ist jeder Hauch von Wasser aus der Röhre verschwunden, so verlangsamt man durch Drehen des Hahnes den Gasstrom so, dass die einzelnen Gasblasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwefelsäure gehen, und erhitzt nun zunächst die Stelle der Röhre nahe vor der Wölbung mittelst der breiten Flamme eines Maste'schen Brenners *f* (oder einer Argand'schen Spirituslampe) bis zur Rothgluth und dann erst mittelst eines gleichen Brenners *g* den Theil der Röhre, wo sich das Gemisch befindet, allmählich gegen die Richtung des Gasstromes fortschreitend, bis dasselbe zum Schmelzen kommt, wobei man sorgfältigst darauf achtet, dass kein Verspritzen der Reductionsmischung stattfindet [1]). Das reducirte und verflüchtigte Arsen setzt sich nahe der Wölbung der Röhre, oder in der Wölbung, als glänzender Spiegel an. Wenn der Spiegel an Intensität nicht mehr zunimmt, so ist der Versuch als beendet anzusehen. Nach beendeter Reduction schneidet man die Röhre vor dem Spiegel ab, verstopft sie, versiegelt sie und giebt sie zu den Acten.

Früher hielt man es für unbedenklich, bei dem Versuche das Reductionsgemisch direct in die Röhre hineinzubringen. Nachdem aber H. Fresenius in einer höchst beachtenswerthen Abhandlung [2]) in sämmtlichen ihm zur Verfügung stehenden Glassorten Arsen nachgewiesen und zugleich gezeigt hat, dass, wenn man darin ein arsenfreies Gemisch von Soda und Cyankalium so erhitzt, wie es bei dem Fresenius-Babo'schen Reductionsversuche geschieht, regelmässig in der Röhre Arsenspiegel entstehen, ist es unerlässlich, so lange kein arsenfreies Glas zur Verfügung steht, das Gemisch vor der unmittelbaren Berührung mit der Reductionsröhre zu bewahren. Aber auch so wird man nur dann, wenn man das Schiffchen nicht mit einer zu grossen Menge des Gemisches beschickt, dieses recht vorsichtig austrocknet und nicht über die Gebühr erhitzt, um jedes Verspritzen desselben und so locale Aufschliessung des Glases zu vermeiden, ein völlig zuverlässiges, unantastbares Resultat erwarten dürfen [3]). Das Erhitzen der

[1]) Da die alkalische Schmelze die Glasur des Porzellanschiffchens stark angreift und dann in den Scherben eindringt, so muss man zu dem Versuche jedesmal ein neues Schiffchen, mit völlig unversehrter Glasur benutzen.

[2]) „Der Arsengehalt des Glases als eine Fehlerquelle bei der Nachweisung von Arsen", Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. XXII, S. 397.

[3]) Auch ich habe mich bislang vergeblich bemüht, ein arsen- und bleifreies, schwer schmelzbares Glas zu erhalten. Alle von mir untersuchten Sorten (die eine davon enthielt sogar 0,4 Proc. Arsen!!) gaben, wenn das Reductionsgemisch darin erhitzt wurde, mehr oder weniger starke Arsenspiegel; ja schon wenn das Glas in fein gepulvertem Zustande im Wasserstoffstrome erhitzt wurde, traten Spiegel auf, übereinstimmend mit den Wahrnehmungen von H. Fresenius. Die Bräunung, die in der Regel bei dem Marsh'schen Versuche entsteht an der Stelle, wo die Röhre von der Flamme getroffen wird, wenn auch kein arsenwasserstoffhaltiges Gas hindurchstreicht, ist W. Fresenius geneigt, für Arsen zu halten. Ich halte diese Annahme in Anbetracht dessen, dass dieser Spiegel (wenn ich die anscheinend durch das ganze Glas gehende Bräunung so bezeichnen darf) sich nicht verflüchtigen lässt, für un-

Röhre an zwei Stellen, in angegebener Weise, ist durchaus erforderlich, wenn nicht ein namhafter Theil des reducirten Arsens sich in dem Gasstrome verflüchtigen soll. Erhitzt man nämlich auch den nahe der Wölbung gelegenen Theil der Röhre zum Glühen durch eine recht breite Flamme, so werden die in dem Gasstrome etwa vorhandenen, durch Abkühlung entstandenen, suspendirten Arsentheilchen, die sonst aus der Glasröhre fortgeführt würden, wieder in expandirten Arsendampf verwandelt, und es schlägt sich aus diesem, indem er mit der kalten Glaswandung in Berührung kommt, das Arsen nieder. Von Bedeutung ist endlich, dass man mit dem Erhitzen des Reductionsgemisches erst dann beginnt, wenn bereits eine kleine Strecke der Röhre vor demselben zum Glühen erhitzt wurde, weil sonst leicht auch ein Anflug in der Röhre vor dem Gemenge entsteht [1]).

Soll das Schwefelarsen unmittelbar, ohne es mit Salpetersäure oxydirt zu haben, zu dem Reductionsversuche verwandt werden, wie es ursprünglich vorgeschlagen wurde, so wird dasselbe mit etwa dem Zehnfachen des Gemenges aus 3 Thln. wasserfreiem kohlensaurem Natrium und 1 Thl. Cyankalium gemischt, und dann wird mit dem Gemische genau so verfahren, wie es eben beschrieben. Die unmittelbare Verwendung des Schwefelarsens ist indess nicht so empfehlenswerth. Wie nämlich H. Rose gefunden hat, wird bei dem Schmelzen

---

wahrscheinlich, glaube vielmehr, dass hier reducirtes Silicium aus dem Glase (vielleicht auch aus Siliciumwasserstoff, welcher sich aus dem Zink, bei einem Siliciumgehalte desselben, entwickeln kann) vorliegt. Eine Verwechselung des in Rede stehenden Anfluges mit dem aus Arsenwasserstoff sich bildenden erscheint mir unmöglich, da letzterer stets hinter der erhitzten Stelle erscheint und sich auch mit Leichtigkeit im Wasserstoffstrome weiter treiben lässt.

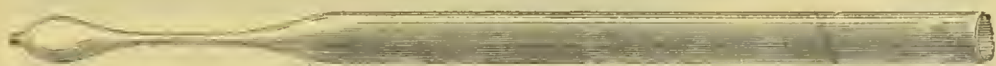
Der Arsengehalt der angewandten Glasapparate muss begreiflich auch bei den vorbereitenden Operationen, die bei Untersuchungen auf Arsen vorkommen, berücksichtigt werden, wenn man nicht Gefahr laufen will, unter Umständen die allergrössesten Irrthümer zu begehen. Namentlich ist das Erhitzen von alkalischen Flüssigkeiten in Glasgefässen zu vermeiden, da nach den Versuchen von W. Fresenius auch dabei die Möglichkeit einer Aufnahme von Arsen aus dem Glase nicht ausgeschlossen ist. Glücklicher Weise ist jedoch nach anderen Versuchen desselben Chemikers eine solche bei sauren Flüssigkeiten „kaum zu befürchten“. Nur beim Erhitzen mit sehr starker Salzsäure soll aus gewöhnlichem Natronglas Arsen aufgenommen werden können, nicht aber aus dem widerstandsfähigeren böhmischen Kaliglas. Mit diesen Ermittelungen stimmen im Wesentlichen die neuern sich auf den Gegenstand beziehenden überein (vergl. J. Marshall und Ch. Pott: Ueber den Arsengehalt des Glases und der Alkalien; Zeitschr. f. analyt. Chem., 1889, S. 613). Diese fanden in allen Glassorten, eine ausgenommen, Arsen (0,095 bis 0,446 Proc.), wie in allen Sorten Aetznatron, nicht aber in den von ihnen geprüften Sorten Aetzkali. Bei längerem Aufbewahren von arsenfreier Kali- oder Natronlauge in arsenhaltigen Glasgefässen wurde aus diesen Arsen aufgenommen. Starke Schwefelsäure und Salzsäure nahmen selbst bei sehr langer Berührung mit arsenhaltigem Glase bei gewöhnlicher Temperatur kein Arsen auf, ebenso Lösungen von Ammoniak, Kaliumchlorat, Salpeter und Chlorbaryum.

[1]) Vergleiche in dieser Beziehung die Abhandlung von W. Fresenius: „Ueber die richtige Ausführung und Empfindlichkeit der Fresenius-Babo'schen Methode zur Nachweisung des Arsens“ in Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. XX, S. 522.

des Schwefelarsens, As_2S_3, mit Cyankalium, nicht alles Arsen im reducirten Zustande erhalten, sondern es entsteht zugleich ein Sulfosalz, auf welches das Cyankalium nicht einwirkt, und ist dem Schwefelarsen eine gewisse Menge Schwefel beigemengt, so findet gar keine Reduction statt. Das zur Reduction nach dem Verfahren von Fresenius und Babo bestimmte Schwefelarsen muss deshalb frei sein von beigemengtem Schwefel, darf z. B. nicht aus einer Lösung gefällt sein, welche das Arsen als Arsensäure enthält. Aus diesem Grunde hat man die Desoxydation der Arsensäure zu arseniger Säure durch schweflige Säure, vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff, durchaus vorzunehmen.

Das Verfahren Fresenius-Babo datirt aus der Zeit, wo man das Antimon nicht zu beseitigen, wenigstens nicht mit aller Sicherheit vollständig zu beseitigen wusste. Zu jener Zeit war es als ein grosser Vorzug dieses Reductionsverfahrens zu betrachten, dass nach demselben ein Antimonspiegel nicht erhalten wird, wenn auch die Reductionsmasse nicht frei ist von Antimonverbindungen. Allerdings wird

Fig. 17.



das Antimon ebenfalls reducirt, aber das reducirte Metall verflüchtigt sich nicht und hält nicht das Arsen zurück. Auch die Gegenwart von Zinn schadet nicht. Sind Antimon und Zinn vorhanden, so finden sie sich in dem in Wasser unlöslichen Theile des Rückstandes aus der Reductionsröhre. Dieser Vorzug des Verfahrens hat jetzt die Bedeutung verloren, und in Folge der oben beregten Wahrnehmungen von H. Fresenius ist es unleugbar, zur Zeit, wo kein arsenhaltiges Glas zur Verfügung steht, nicht nur complicirter geworden, sondern bietet auch, in Anbetracht der nie völlig ausgeschlossenen Möglichkeit stellenweiser Aufschliessung des Glases durch das Reductionsgemisch, den früheren Grad von Sicherheit nicht mehr dar [1]).

Die Reduction des Schwefelarsens und des oxydirten Schwefelarsens, der Arsensäure des arsensauren Natriums (S. 209), durch Cyankalium, lässt sich recht gut und einfacher als in dem Apparate von Fresenius und Babo, nach J. Otto, in einer Glasröhre von der in Fig. 17 gezeichneten Gestalt bewerkstelligen.

Man bringt die völlig trockne Arsenverbindung oder arsenhaltige Masse in die Kugel und überschüttet sie darin mit dem ebenfalls

[1]) Enthält das bei dem Fresenius-Babo'schen Versuche verwandte Gemisch viel Arsen, so kann, da die Reduction plötzlich erfolgt, Arsen verloren gehen, nicht so bei der Reduction des Arsens in dem Marsh'schen Apparate, vorausgesetzt, dass man richtig operirt. Hier hat man es ganz in der Hand, wie viel von der arsenhaltigen Flüssigkeit man in den Apparat hineinbringen will.

völlig trocknen, gepulverten Gemenge aus Cyankalium und kohlensaurem Natrium. Die Kugel darf davon nur etwa zur Hälfte angefüllt werden. Mit Hülfe von Fliesspapier, das man um eine Stricknadel gewickelt hat, wird nun zuvörderst der engere Theil der Röhre auf das Sorgfältigste von Staub befreit. Hierauf erhitzt man die Kugel erst nur so stark, dass jede Spur von Feuchtigkeit, die etwa noch vorhanden ist, entweicht, und entfernt diese ebenfalls mit Hülfe der Nadel und Fliesspapier. Wenn der enge Theil der Röhre völlig trocken und blank erscheint und auch hinreichend wieder abgekühlt ist, steigert man die Temperatur der Kugel bis zum Schmelzen des Inhaltes und erhält sie einige Zeit in dieser Temperatur. Das reducirte Arsen sublimirt auf und bildet in dem engeren Theile der Röhre einen Spiegel von ausgezeichneter Reinheit, wenn eben das Glas vollkommen gereinigt worden und vollkommen trocken war (Fig. 18). Ich empfehle, gegen das Ende der Operation, die Hitze mit Hülfe des Löthrohres oder, noch besser, des Glasbläsertisches oder des Gasgebläses zu verstärken, und

Fig. 18.



kann versichern, dass man treffliche Arsenspiegel erhält. — Wenn man nicht Schwefelarsen zu dieser Reduction benutzen will, so kann man den von Salpetersäure völlig freien Rückstand im Porzellanschälchen (S. 209), anstatt mit kohlensaurem Natrium, mit Kalkwasser übersättigen, wodurch man beim Verdampfen ein pulverförmiges Calciumsalz erhält, das sich sehr leicht mit Cyankalium und Soda mischen lässt, und aus welchem das Arsen ebenso leicht und vollständig reducirt wird, wie aus arsensaurem Natron.

Man erkennt leicht, was Fresenius und Babo veranlasst hat, diese einfache Art und Weise der Reduction nicht zu empfehlen. Die Verdampfung des Arsens erfolgt bei derselben in atmosphärischer Luft; Spuren des Metalles können deshalb, in Folge von Oxydation, der Beobachtung entgehen. Daher die Anwendung des Apparates, in welchem die Verflüchtigung des Arsens in einem schwachen Strome Kohlensäuregas vor sich geht. Vielleicht lässt sich der Verlust in jenem Falle gänzlich vermeiden, wenn man dem Gemische eine kleine Menge kohlensauren Calciums zusetzt, welches beim Glühen Kohlensäure ausgiebt [1]).

Für den Reductionsversuch in dem Glasröhrchen kann eine geeignete Arsenverbindung auch unmittelbar aus der Flüssigkeit β er-

---

[1]) Fleck stellte fest, dass, während nach der Marsh'schen Probe 0,06 bis 0,08 mg Arsen deutliche Spiegel geben (1 Stunde Versuchsdauer), nach Fresenius-Babo's Methode (nach Otto im Glasröhrchen mit Cyankalium und Soda) zur Hervorrufung gleicher Spiegel die 3,8 fache, also im Durchschnitt die annähernd 5 fache Menge Arsen (Lösung von Schwefelarsen in Ammoniak) erforderlich ist.

halten werden, und man mag diese Verbindung darstellen, im Fall von der Flüssigkeit noch übrig ist, nachdem durch das Verfahren Berzelius-Marsh Arsen gefunden wurde. Man neutralisirt die Flüssigkeit mit Natronlauge, macht sie durch Ammoniakflüssigkeit stark ammoniakalisch und setzt hierauf Magnesiaflüssigkeit zu (S. 19, Anm. 2). Es scheidet sich, eventuell bei längerem Stehen, arsensaures Ammon-Magnesium körnig krystallinisch aus. Dasselbe im Porzellantiegel vorsichtig, allmählich erhitzt, bis zur Entfernung des Ammoniaks und Wassers, hinterlässt pyroarsensaures Magnesium, welches mit Cyankalium geschmolzen einen ausgezeichneten Arsenspiegel liefert.

Der Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesium wird nicht auf einem Filter gesammelt; man lässt ihn in einem spitz zugehenden Glase entstehen, sich ablagern, saugt die Flüssigkeit mit einer Pipette ab und wäscht ihn mit ammoniakalischem Wasser in dem Glase aus. Die an der Glaswand haftenden Theilchen werden mit einem Federbarte abgerieben und zum Niedersinken gebracht. Schliesslich wird die trübe Flüssigkeit in den Tiegel gebracht, eingetrocknet, der Rückstand erhitzt. Die kleinste Menge Niederschlag lässt sich so sammeln und frei von organischer Substanz (Papierfasern) erhalten.

Nachweisung von Antimon und Zinn. — Die beiden Metalle sind, wie wir wissen, in dem Rückstande α zu suchen, dem Rückstande, welcher eventuell bleibt, wenn man nach Meyer's Verfahren den Rückstand B mit kohlensaurem und salpetersaurem Natrium schmilzt und die Schmelze mit Wasser behandelt (S. 183 [1]). Er besteht eventuell aus pyroantimonsaurem Natrium und Zinnoxyd und befindet sich auf einem kleinen Filter, da er durch ein solches von der arsenhaltigen, nämlich arsensaures Natrium enthaltenden Lösung (β) getrennt wurde.

Das sorgfältig ausgewaschene Filter mit dem Rückstande wird getrocknet und in einem kleinen Porzellantiegel unter Zutritt der Luft allmählich so stark erhitzt, dass das Papier vollständig verbrennt. Das antimonsaure Natrium und Zinnoxyd bleiben, gemengt mit der Spur Asche des Filters, zurück. Man giebt dann Cyankalium in kleinen Stücken in den Tiegel und erhitzt ihn bis zum Schmelzen dieses Salzes und bis zum anfangenden Glühen. Es erfolgt resp. die Reduction des Antimons aus dem antimonsauren Natrium und des Zinns aus dem Zinnoxyd mit grosser Leichtigkeit. Die Schmelze färbt sich dabei dunkel und, wenn nicht zu kleine Mengen von Zinn vorhanden sind, werden grössere glänzende Metallkügelchen sichtbar [2]).

---

[1]) Man erinnere sich, dass der Rückstand α auch Spuren von Kupferoxyd enthalten kann (S. 184, Anm. 3).

[2]) Aus etwa vorhandenem Kupferoxyd wird das Kupfer als rothes Metall reducirt.

Nach dem Erkalten weicht man den Inhalt des Tiegels mit Wasser auf, das festsitzende Metall zuletzt mit einem spitzen Messer vorsichtig ablösend, und spült ihn in ein Schälchen, worin sich das Metall leicht und vollständig ablagert, abgewaschen, getrocknet, auch gewogen werden kann. Die abgehenden Flüssigkeiten vereinigt man, wie immer in solchen Fällen, in einem Glase, damit keine Spur des Metalles verloren geht.

Man übergiesst nun das Metall in dem Schälchen oder in einem Digerirfläschchen mit ein wenig Salzsäure und erwärmt. Ist es Zinn, so lösen sich die feineren Partikelchen sogleich, und man erhält eine Lösung (von Zinnchlorür), in welcher sich das Vorhandensein von Zinn mit grosser Sicherheit darthun lässt.

Man giesst einige Tropfen der Lösung in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid; es entsteht eine weisse Fällung (Quecksilberchlorür), welche sich auf vermehrten Zusatz der Zinnlösung grau färbt, in Folge der Reduction von Quecksilber. Die leiseste Spur von Zinn giebt sich auf diese Weise zu erkennen; selbst der graue Anflug, welcher nach dem Aufweichen der Schmelze fest am Tiegel haftet, kann so, nachdem er in ein paar Tropfen Salzsäure gelöst worden, als Zinn erkannt werden. Dass bei sehr kleinen Mengen von Zinn nur die weisse Trübung entsteht, ist klar.

Eine neutrale Goldchloridlösung wird durch die Zinnlösung dunkel gefärbt, durch Reduction von Gold (bei weitem nicht so empfindlich wie die Quecksilberchloridlösung).

Giebt man ein paar Tropfen der Lösung in ein Probirglas, und fügt man Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so entsteht ein brauner Niederschlag von Einfach-Schwefelzinn; erhitzt man aber die Lösung vor dem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser mit ein paar Tropfen Salpetersäure, um das Zinnchlorür in Zinnchlorid zu verwandeln, so erhält man dann auf Zusatz von starkem Schwefelwasserstoffwasser einen gelben Niederschlag von Zweifach-Schwefelzinn.

Dass die grösseren Zinnkügelchen, unter Wasser in der Achatreibschale gerieben, sich ausplätten lassen und glänzende Flittern geben, versteht sich von selbst.

Ist durch den negativen Erfolg der angegebenen Versuche die Abwesenheit von Zinn dargethan, so erwärmt man das Metall, das dann Antimon sein muss, in dem Schälchen mit Salzsäure, unter Hinzufügung von einigen Tropfen Salpetersäure. Es löst sich unter lebhafter Reaction zu einer Lösung von Antimonchlorür oder Antimonchlorid [1]).

---

[1]) Ist Kupfer vorhanden, so wird dieses ebenfalls als Chlorid gelöst. Die Lösung ist dann grün. Für den Fall, dass Kupfer und Antimon vorliegen, behandelt man die Metalle mit concentrirter Salpetersäure, verdampft den Ueberschuss derselben und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Die Lösung enthält salpetersaures Kupfer. Das ungelöst Bleibende enthält das Antimon als Antimonoxyd resp. Anti-

Man verjagt die überschüssige Salpetersäure in gelinder Wärme und verdünnt den Rückstand mit Wasser. War die Menge des Metalls nicht zu gering, so zeigt sich eine weisse Trübung durch Ausscheidung von basischem Antimonchlorür (Algarothpulver) oder Pyroantimonsäure. Salzsäure beseitigt diese Trübung, und in der erhaltenen Lösung entsteht dann durch Schwefelwasserstoffwasser der charakteristische Niederschlag von orangefarbenem Schwefelantimon.

Es ist nicht erforderlich, noch mehr Versuche anzustellen. Dass man dergleichen anstellen kann, braucht wohl kaum gesagt zu werden. Man kann z. B. Antimonwasserstoffgas entwickeln, indem man von der Lösung in den Apparat von Berzelius-Marsh bringt [1], um Antimonspiegel und Antimonflecken zu erzeugen. Wie diese zu prüfen, ist S. 201 u. f. angegeben. Wird ein Tropfen der Lösung auf Platinblech gebracht und das Platin in dem Tropfen mit einem Zinkstäbchen berührt, so entsteht auf dem Platin ein brauner oder schwarzer Flecken.

Das angegebene Verfahren zur Nachweisung von Zinn und Antimon führt so leicht und sicher zum Ziele, dass das folgende Verfahren nur zum Ueberflusse mitgetheilt werden mag.

Man löst *α*, auf dem Filter, noch feucht, in Salzsäure, indem man diese Säure, wenig verdünnt und erwärmt, auftröpfelt. Damit man nicht zu viel Säure verbrauche, giesse man das Abgelaufene auf das Filter zurück, wenn auf diesem noch Ungelöstes vorhanden sein sollte. Die Lösung, mit dem Aussüsswasser, wird in einem Schälchen in gelinder Wärme eingedampft, um sie von dem grossen Ueberschusse an Salzsäure zu befreien.

In die eingedampfte, mit Wasser stark verdünnte Flüssigkeit legt man nun, in dem Schälchen, ein Stück von einem Stäbchen reinen Zinks. Antimon sowohl als Zinn werden dadurch metallisch abgeschieden in der Form schwerer schwarzer Flocken oder eines schwarzen Ueberzugs auf dem Zink. Man spült oder schabt nach etwa 12 Stunden diesen Ueberzug ab, nimmt das Zink aus der Flüssigkeit, wäscht die schwarze Fällung durch Aufgiessen von Wasser ab und behandelt sie

---

monsäure. Es kann durch Behandlung mit Königswasser in eine Lösung von Antimonchlorid übergeführt werden.

[1]) Nur dürfen in der zum Trocknen des Wasserstoffgases dienenden Chlorcalciumröhre Kalistückchen nicht enthalten sein, weil, wie Dragendorff zuerst gezeigt hat, festes Aetzkali sehr leicht zersetzend auf Antimonwasserstoffgas einwirkt (s. o. S. 183, Anm. 1). Leitet man Antimonwasserstoffgas über Aetzkali, so überzieht sich dieses mit einer dunklen, metallglänzenden Schicht, welche wahrscheinlich aus einer Verbindung von Kalium und Antimon besteht. Man bringe auch nicht zu grosse Mengen antimonhaltiger Flüssigkeit auf einmal in den Marsh'schen Apparat, da sonst viel Antimon sich als solches ausscheidet, nicht in Antimonwasserstoff übergeführt wird. Auch unter günstigsten Bedingungen tritt nur ein Theil des Antimons als Antimonwasserstoff auf. Von 0,003 g in Salzsäure gelösten Antimonoxyds schieden sich bei einem von Reichardt angestellten Versuche 0,001 g metallisches Antimon, neben dem Zink ab.

dann ebenso wie das durch Reduction mit Cyankalium erhaltene Metall, nämlich man digerirt sie erst mit Salzsäure und, was diese ungelöst lässt, mit Salpetersalzsäure. Die Prüfung der Zinnlösung und Antimonlösung ist begreiflich auch wie oben mitgetheilt.

Untersuchung des Rückstandes A. — Dieser enthält, wie wir von S. 180 wissen, die in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle des Niederschlages N, also resp. Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelquecksilber. Für die weitere Untersuchung dieser Schwefelmetalle ist es sehr gut, sie nicht auf einem Filter zu haben und sie von den organischen Substanzen zu befreien, die auch ihnen meistens noch anhängen.

Ist man sicher, dass Schwefelquecksilber nicht vorhanden, so giebt man den Rückstand A mit dem Filter, auf welchem er sich befindet, in einen Porzellantiegel und bewerkstelligt in diesem die vollständige Verbrennung des Papiers nach den Regeln der Kunst. Der Tiegel enthält dann die Umwandlungsproducte des Schwefelbleies oder Schwefelkupfers, frei von organischer Substanz, nur gemengt mit der Asche des Papiers, welche die weitere Untersuchung nicht beeinträchtigt (s. u.).

Muss auf Schwefelquecksilber Rücksicht genommen werden, so bringt man den Rückstand mit dem Filter, auf welchem er sich befindet, in ein Schälchen von passender Grösse, übergiesst ihn mit Salzsäure, erwärmt und setzt nach und nach chlorsaures Kalium hinzu, bis das Papier vollständig zerstört ist. Man nimmt also mit dem Rückstande dieselbe Operation vor, welche mit den auf Metallgifte zu untersuchenden Substanzen zuerst vorgenommen wird (S. 159 u. f.). Die Schwefelmetalle werden dabei mit Leichtigkeit oxydirt und ihre Metalle als Schwefelsäuresalze oder Chloride gelöst.

Ist der Zweck erreicht, so dampft man die Flüssigkeit stark ein, um sie von der überschüssigen Säure möglichst zu befreien, dann verdünnt man sie mit Wasser und fällt aus der Flüssigkeit die Metalle als Schwefelmetalle, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Hierbei kommt nun die Farbe und Beschaffenheit der Schwefelmetalle, die S. 178 u. 179 angedeutet wurde, deutlicher zum Vorschein. Schwefelblei und Schwefelquecksilber sind rein schwarz, pulverig, sinken bald nieder; Schwefelkupfer ist schwarzbraun, hydratisch, lagert sich weniger leicht ab, wenn die Fällung kalt ausgeführt wird; die Flüssigkeit bleibt lange braun. Bei heisser Fällung wird das Schwefelkupfer dunkler und dichter; sie ist daher stets zu empfehlen.

Nach der vollständigen Fällung durch Schwefelwasserstoffgas lässt man absetzen, decantirt die Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag durch wiederholtes Aufrühren in Wasser, Absetzenlassen und Decantiren aus. Spitz zugehende Champagnergläser oder diesen ähnliche Gläser (grosse Probirgläser) sind für dies Auswaschen sehr geeignet. Schliesslich spült man den Niederschlag in ein Schälchen und trocknet

ihn an einer warmen Stelle ein. Da eine Gewichtsbestimmung immer erwünscht ist, so tarire man das Schälchen vorher.

Bei Schwefelblei und Schwefelquecksilber gelingt das Sammeln des Niederschlages in angegebener Weise sehr leicht. Das flockige Schwefelkupfer lagert sich nicht fest ab, beim Abgiessen gehen leicht einzelne Flocken desselben weg, aber mit Geduld gelingt es auch bei diesem, das Auswaschen durch Decantiren zu erreichen. Man vereinige aber in jedem Falle sämmtliche abgegossenen Flüssigkeiten in einem grossen Becherglase, um Theilchen von abgeschlämmtem Niederschlage noch zu erhalten.

Auch das Sammeln des Niederschlages in einem kleinen Trichter, dessen Röhre mit Asbest oder Glaswolle verstopft ist, hat sich mir recht zweckmässig und empfehlenswerth erwiesen. Man macht aus faserigem, geklopftem Asbest oder Glaswolle einen kleinen Tampon, schiebt diesen lose oben in die Röhre des Trichters und hat dann die erforderliche Vorrichtung. Ein paar Versuche lehren bald, dass der Tampon locker sein muss und nicht fest eingedrückt werden darf, damit das Filtriren gehörig erfolge. Einige Tropfen Wasser, welche man aufgiesst, um den Tampon zu befeuchten, lassen sogleich erkennen, ob derselbe gut beschaffen. Man decantirt die Flüssigkeit von dem zu sammelnden Niederschlage, so weit es angeht, rührt dann den Niederschlag auf und bringt denselben auf den Trichter. Die Filtration erfolgt dann langsam, aber sicher. Der Niederschlag sinkt von selbst in die Spitze, adhärirt am Glase nur wenig, und das Auswaschen gelingt sehr leicht. Der feuchte Niederschlag wird mittelst eines kleinen Platinspatels aus dem Trichter genommen und in ein Porzellanschälchen gebracht, der Rest mit der Spritzflasche abgespült und ebenfalls in das Schälchen gegeben, worin man ihn dann beliebig eintrocknet.

Nachweisung des Quecksilbers, Bleies und Kupfers. — Der auf vorstehende Weise erhaltene, im Schälchen getrocknete Niederschlag wird in dem Schälchen mit mässig concentrirter Salpetersäure übergossen und damit erwärmt. Findet keine Einwirkung statt, bleibt der Niederschlag schwarz, so ist er Schwefelquecksilber. Es wird dabei vorausgesetzt, dass er durch sorgfältiges Auswaschen von der chloridhaltigen Flüssigkeit, aus welcher er niedergefallen, vollkommen befreit war, sonst kann Lösung erfolgen. Man giebt nun Salzsäure hinzu, erwärmt und verdampft die entstehende Lösung bis fast zur Trockne. Der Rückstand, mit Wasser aufgenommen, wenn nöthig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure — es kann beim Zugiessen des Wassers gelbes, basisches, schwefelsaures Quecksilber sich ausscheiden — giebt eine Flüssigkeit, in welcher das Quecksilber mit Leichtigkeit und Sicherheit durch folgende Versuche zu erkennen ist.

Ein Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Zinnchlorür (von Zinn in Salzsäure) bringt in einer Probe der Flüssigkeit eine weisse

Trübung oder einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervor, und auf grösseren Zusatz von Zinnchlorür geht die weisse Farbe in Grau über, indem Quecksilber reducirt wird.

Giebt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf Kupferblech oder eine Kupfermünze, die mittelst Salpetersäure sorgfältigst gereinigt sind, und berührt man das Kupfer in dem Tropfen mit einem Zinkstäbchen, so wird Quecksilber auf das Kupfer niedergeschlagen, und man erhält, nachdem man den Tropfen durch Fliesspapier weggenommen hat, beim vorsichtigen Reiben der Stelle mit einem Stückchen weichen Holzes (Zündhölzchen) oder dem Finger, einen weissen Flecken auf dem Kupfer.

Vorstehende Reactionen genügen; es müssen schon bedeutende Mengen von Quecksilber vorhanden sein, wenn Kali, Ammoniak, Jodkalium dasselbe anzeigen sollen.

Ist so das Quecksilber erkannt, so giebt man die ganze Menge der Flüssigkeit in eine kleine Digerirflasche und fällt daraus das Quecksilber durch Zinnchlorürlösung, unter Anwendung gelinder Wärme. Den Inhalt des Probirgläschens, von der Prüfung auf Quecksilber mit Zinnchlorür, giesst man dazu. Die über dem Quecksilber stehende Flüssigkeit wird nach erfolgter Reduction vorsichtig abgegossen, das Quecksilber sorgfältig in ein kleines, gewogenes Porzellanschälchen gespült, darin abgewaschen, an der Luft oder in gelinder Wärme getrocknet, nachdem man die letzten Tropfen der Flüssigkeit mit Fliesspapier weggesogen hat. Wenn man das in das Schälchen gespülte, höchst fein zertheilte Quecksilber mit ein wenig Salzsäure erwärmt, so gelingt in der Regel die Vereinigung zu grösseren Tröpfchen. Die von dem Quecksilber abgegossenen Flüssigkeiten vereinigt man in einem spitz zugehenden Glase, um jede Spur des Metalles, die abgeschlämmt sein könnte, zu erhalten. Das getrocknete Quecksilber wird in dem Schälchen gewogen. Reibt man dann in dem Schälchen mit einem reinen Finger, so gehen die kleinen Partikelchen des Metalles zu Tröpfchen zusammen, und reibt man den feinen Staub, welcher an dem Finger hängen bleibt, auf reines Kupfer, so wird dies verquecksilbert. Durch Erhitzen einiger Quecksilbertröpfchen in einem Glasrohre lässt sich der charakteristische Anflug von metallischem Quecksilber erkennen, der beim Reiben mit einem Hölzchen zu glänzenden Tröpfchen zusammengeht.

Wurde bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung Quecksilber gefunden, so es ist häufig von weiterem Interesse, zu entscheiden, in welcher Form dasselbe zugegen ist. Die toxikologisch wichtigste Verbindung des Metalles ist der Sublimat, das Quecksilberchlorid. Zur Nachweisung dieses — auch des Quecksilberjodids und Quecksilbercyanids — kann man das Object wiederholt mit Aether ausschütteln (S. 36), von den vereinigten ätherischen Auszügen den Aether abdestilliren und den Rückstand auf Quecksilber prüfen. Der nicht giftige Zinnober ist in Aether, auch Wasser und Salpetersäure, unlöslich. Bei der Frage nach der Verbindungsform, worin das Quecksilber vorhanden ist, muss nun aber berücksichtigt werden,

dass sowohl die Quecksilberoxydul- wie auch die Quecksilberoxydverbindungen bei Berührung mit organischer Substanz, innerhalb wie ausserhalb des Organismus, unschwer Veränderungen erfahren, bei denen z. B. aus nicht giftigem, unlöslichem Calomel bei Gegenwart von Chlornatrium Sublimat entstehen kann, wie andererseits der Sublimat sich so zu zersetzen vermag, dass er nach einiger Zeit als solcher nicht mehr nachweisbar ist. Beim Erwärmen mit organischen Substanzen wird Quecksilberchlorid leicht zu metallischem Quecksilber reducirt, das unter Umständen sich in beachtenswerther Menge verflüchtigt, ein Vorgang, den ich gelegentlich von Uebungsanalysen der Praktikanten meines Laboratoriums bei der Destillation der Objecte zur Prüfung auf Phosphor, Blausäure u. s. w. wiederholt beobachtet habe (vergl. auch Lecco, Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. XIX, S. 1175). Man versäume deshalb nicht, das bei der Untersuchung auf Phosphor, Blausäure u. a. m. resultirende Destillat auf Quecksilber und flüchtige Verbindungen desselben (Sublimat) zu prüfen. Nach Polstorff werden auch durch Phosphor sowohl Quecksilberchlorid wie Quecksilberchlorür — beide Salze sollen das Leuchten des Phosphors in dem Mitscherlich'schen Apparate hindern — unter Bildung von flüchtigem metallischem Quecksilber reducirt.

Besteht der durch Schwefelwasserstoff erhaltene, in dem Schälchen gesammelte Niederschlag aus Schwefelblei, so wird derselbe bei der Behandlung mit Salpetersäure entfärbt, und beim Verdampfen, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure und bis zur völligen Verflüchtigung der Salpetersäure, bleibt ein weisser Rückstand in dem Schälchen, der, mit Wasser übergossen, schwefelsaures Blei als weisses Pulver zurücklässt. Sollte sich beim Eindampfen eine dunkle Färbung einstellen, die Folge davon, dass dem Schwefelmetalle noch organische Stoffe anhängen, so beseitigt man diese leicht durch Zugeben von einigen Körnchen chlorsaurem Kalium.

Man spült den ganzen Inhalt des Schälchens in ein spitz zugehendes Probirglas, lässt das schwefelsaure Blei sich absetzen und wäscht es einige Male durch Aufgiessen von Wasser ab. Die abgegossenen Flüssigkeiten vereinigt man in einem grösseren Glase, um jedes Theilchen des Bleisalzes, das etwa abgeschlämmt worden, noch zu gewinnen. Mit Umsicht und Geduld gelingt es so, die ganze Menge des schwefelsauren Bleies ohne Anwendung eines Filters zu sammeln. Das pulverige Salz lagert sich gern auch an den Wänden des Glases ab; durch vorsichtiges Umrühren der Flüssigkeit über dem Bodensatze ist man aber im Stande, den grössten Theil davon zum Niederfallen zu bringen, und was dann an den Wänden bleibt, hängt so fest, dass es beim Abgiessen nicht mitgeht.

In demselben Glase, in welchem sich das schwefelsaure Blei abgelagert hat, kann nun auch die Zersetzung desselben durch kohlensaures Alkali bewerkstelligt werden. Man übergiesst es mit einer Lösung von saurem kohlensaurem Natrium oder von kohlensaurem Ammon, lässt diese, unter öfterem Aufrühren des Bodensatzes, mehrere Stunden darauf wirken, giesst oder hebt die klare Flüssigkeit ab, er-

setzt sie nochmals durch eine Lösung des kohlensauren Salzes, decantirt diese wiederum nach einiger Zeit und wäscht schliesslich das entstandene kohlensaure Blei einige Male durch Aufgiessen von Wasser ab. Auch hier kann man durch Geduld und Umsicht das pulverige Salz fast vollständig als Bodensatz erhalten. Sämmtliche abgegossene Flüssigkeiten vereinigt man ebenfalls in einem Glase, um jede Spur der etwa abgeschlämmten trübenden Theilchen noch zu gewinnen.

Man übergiesst nun das kohlensaure Blei in dem Probirgläschen mit etwas Wasser und fügt tropfenweise Salpetersäure hinzu. Es löst sich vollständig zu einer nicht im mindesten trüben Flüssigkeit, in welcher das Blei durch die bekannten Reagentien nachgewiesen werden kann. Chromsaures Kalium bringt darin einen gelben Niederschlag von chromsaurem Blei hervor; — Jodkalium fällt gelbes Jodblei, das sich, in der Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, löst und beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen ausscheidet; Schwefelsäure fällt weisses pulveriges schwefelsaures Blei u. s. w.

Soll das Blei quantitativ bestimmt werden, so kann man das in dem Probirgläschen gesammelte schwefelsaure Blei in ein gewogenes Porzellanschälchen spülen, es in diesem gut austrocknen und wägen. Dann weicht man es wieder in Wasser auf und spült es mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali in das Probirgläschen, um die Zersetzung zu bewerkstelligen. Uebrigens ergiebt sich die Menge des Bleies schon aus dem Gewichte des Schwefelbleies (PbS).

Obgleich man bei der Nachweisung des Bleies auf beschriebene Weise das Filtriren recht wohl vermeiden kann, so steht doch nichts entgegen, sowohl das schwefelsaure Blei als auch das kohlensaure Blei auf einem Filter zu sammeln. Wird für das schwefelsaure Blei ein gewogenes Filter genommen, so kann es nach dem Trocknen auf dem Filter gewogen werden. Dann digerirt man es, mit dem Filter, wenn es nicht anders geht, mit der Lösung des kohlensauren Alkalis, wäscht das entstandene kohlensaure Blei, eventuell mit dem Filter, auf einem Filter aus und löst es auf dem Filter durch salpetersäurehaltiges Wasser. Die Bleisalzlösung wird so meistens sehr sauer erhalten, man verjage in diesem Falle die überschüssige Säure durch Eindampfen der Lösung, was natürlich eventuell auch im ersten Falle geschehen muss.

Wenn der im Schälchen gesammelte, durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag Schwefelkupfer ist, so entsteht bei der Behandlung desselben mit Salpetersäure eine blaue Kupfersalzlösung und beim Eindampfen bis fast zur Trockne, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, zur Verjagung der Salpetersäure, bleibt ein bläulicher Rückstand. Eintretende dunkle Färbung lässt sich auch hier leicht durch ein wenig chlorsaures Kalium beseitigen. Nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, so resultirt eine Lösung, in welcher das Kupfer durch die bekannten Reagentien sicher angezeigt wird. Ammoniakflüssigkeit im Uebermaass färbt die Lösung tiefblau; — gelbes Blutlaugensalz bringt

eine braunrothe Färbung oder einen braunrothen Niederschlag hervor; — metallisches Eisen — die Spitze einer starken, gut abgeriebenen Stricknadel oder eines kleinen Messers — verkupfert sich darin.

War das Schwefelkupfer (CuS) gewogen worden, so ergiebt sich daraus schon annähernd genug die Menge des Kupfers. Es ist aber begreiflich auch eine nachträgliche quantitative Bestimmung des Metalls möglich. Man macht die angeführten, das Vorhandensein des Kupfers constatirenden Versuche mit einem Antheile der aus dem Schwefelkupfer erhaltenen und gewogenen Kupfersalzlösung, fällt aus der übrigen Lösung schwarzes Kupferhydroxyd durch Natronlauge in der Wärme, indem man zugleich ein wenig Stärkezucker (Traubenzucker, Honig) zugiebt, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus, trocknet ihn, bringt ihn mit dem Filter in einen Porzellantiegel und verbrennt das Filter. Es bleibt Kupferoxyd zurück, das gewogen wird. Oder man nimmt die Fällung mit Natronlauge mit der ganzen Menge der Lösung vor, vor der qualitativen Prüfung, löst das erhaltene und gewogene Kupferoxyd in Salpetersäure und Schwefelsäure, verdampft die Salpetersäure, verdünnt den Rückstand mit Wasser und prüft diese Flüssigkeit. Der Zusatz von Stärkezucker bezweckt die Fällung durch Natronlauge vollständig zu machen; ohne diesen Zusatz bleibt gewöhnlich die über dem ausgeschiedenen Kupferhydroxyde stehende alkalische Flüssigkeit blau, auch wenn man nachträglich noch chlorsaures Kalium zur Zerstörung der organischen Stoffe angewandt hatte [1]).

Wer es für überflüssig hält, aus der durch Behandeln des Rückstandes A mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltenen Lösung die Metalle durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle abzuscheiden, um sie in angegebener Weise sammeln und behandeln zu können (s. o. S. 218 [2]), der verdampft die Lösung nach Zusatz von etwas Schwefel-

[1]) Man denke an die kleine Menge Kupferoxyd, welche eventuell bei Behandlung der Meyer'schen Schmelze mit Wasser ungelöst bleibt (S. 184, Anm. 3). — Es mag hier nachträglich bemerkt werden, dass die Fällung des Kupfers als Schwefelkupfer aus Flüssigkeiten, in welchen grosse Mengen organischer Substanzen vorkommen, eine unvollständige ist. Hat man z. B. mit Zucker eingekochte Früchte auf Kupfer zu untersuchen, so empfiehlt es sich, dieselben, wie unten bei der Untersuchung des Rückstandes B gelehrt werden wird, mit Soda und Salpeter zu verpuffen. Man erhält dann je nach der Menge des angewandten Salpeters und der Temperatur eine Schmelze, welche das Kupfer als Oxyd oder Nitrat enthält. Die schwefelsaure Lösung der Schmelze giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine vollständige Fällung von Schwefelkupfer. Aus der durch Zerstörung der erwähnten Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium resultirenden Flüssigkeit lässt sich das Kupfer nicht vollständig durch Schwefelwasserstoff abscheiden. Auch Blei wird aus viel organische Substanzen enthaltenden Flüssigkeiten nicht völlig durch Schwefelwasserstoff gefällt und kann aus solchen auf ähnliche Weise wie das Kupfer erhalten werden. Die Schmelze enthält das Metall als Carbonat und wird, wie unten gelehrt werden wird, weiter verarbeitet.

[2]) Ich möchte hier darauf aufmerksam gemacht haben, dass nach Fresenius aus sehr saurer Lösung das Blei nicht quantitativ durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, der Rest dann in dem Schwefelammoniumniederschlage zu suchen ist.

säure, bis alle Salzsäure verjagt ist, wobei eintretende dunkle Färbung durch chlorsaures Kalium oder Salpetersäure möglichst zu beseitigen ist. Der Verdampfrückstand, mit Wasser verdünnt, hinterlässt eventuell schwefelsaures Blei, das, wie oben gelehrt, näher zu untersuchen ist. Quecksilber und Kupfer werden in der Lösung durch die oben angeführten Reactionen erkannt. Kupfer giebt sich begreiflich auch durch die Farbe des Verdampfrückstandes zu erkennen. Die Behandlung von A mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium scheint mir immer zweckmässiger, als die Behandlung mit Salpetersäure (unter Zufügung von Salzsäure, wenn durch die Salpetersäure die schwarze Farbe nicht verschwindet), sie führt rascher zum Ziele. Dass man, nach wiederholtem Eindampfen mit Salpetersäure, schliesslich etwas Schwefelsäure zusetzt, um die Salpetersäure zu vertreiben, versteht sich von selbst.

Wie man operirt, wenn A mit dem Filter bis zur vollständigen Verbrennung des Papiers im Tiegel erhitzt wurde (der Fall, wo nicht auf Quecksilber Rücksicht zu nehmen ist, wurde S. 218 erörtert), liegt auf der Hand. Der Rückstand im Tiegel wird mit Salpetersäure behandelt, die Lösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden, abfiltrirt und nach Zusatz von Schwefelsäure bis zur Verjagung der Salpetersäure verdampft. Kupfer giebt sich durch die Farbe des Verdampfrückstandes zu erkennen; Blei dadurch, dass beim Verdünnen des Rückstandes mit Wasser schwefelsaures Blei ungelöst bleibt. Selbstverständlich ist dann das Vorhandensein von Kupfer oder Blei auf oben angegebene Weise zu constatiren. Es ist vielleicht nicht überflüssig, daran zu erinnern, dass der Rückstand im Tiegel auch schon schwefelsaures Blei enthält, dass man also mit der Salpetersäure nicht zu sparsam sein darf; man muss danach trachten, alles schwefelsaure Blei hier in Lösung zu bringen.

Untersuchung der Flüssigkeit F. — Es ist dies die Flüssigkeit, aus welcher durch Schwefelwasserstoffgas der Niederschlag N erhalten wurde, bestehend aus den durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Schwefelmetallen (S. 174). In dieser Flüssigkeit muss sich das Zink finden, wenn in den zu untersuchenden Substanzen Zinkverbindungen vorhanden waren, ebenso das Chrom, im Fall chromsaures Kalium, auch chromsaures Blei vorhanden waren. Nach meinem Dafürhalten ist es am besten, die Flüssigkeit zu theilen, wenn auf beide Metalle Rücksicht genommen werden muss, was sicher nur äusserst selten der Fall sein wird [1]).

---

[1]) Chromsaures Zink dient als gelbe Malerfarbe. Ein Gemenge dieses Salzes mit Berlinerblau und Schwerspath wird als Zinkgrün in den Handel gebracht und ist zur Herstellung von Verzierungen an Conditorwaaren benutzt worden. Es sind hier vor einiger Zeit durch den Genuss derartiger Canditen Erkrankungen bei Menschen hervorgerufen worden. Der Farbe liess sich schon durch Behandlung mit Wasser Chromsäure entziehen.

Nachweisung des Zinks. — Man macht die Flüssigkeit (F), resp. die Hälfte derselben, mit Ammoniakflüssigkeit schwach alkalisch, wobei sie sich dunkler färbt, und fügt Schwefelammonium hinzu. Es entsteht stets ein Niederschlag, da es in der Flüssigkeit nie an Eisenverbindungen und phosphorsauren Salzen der Metalle der alkalischen Erden fehlt, wenn dieselbe, wie ja angenommen, aus Speisen, Contentis etc. resultirte. Chromhydroxyd wird der Niederschlag wohl selten enthalten, da die vorhandenen organischen Stoffe die Fällung desselben meistens hindern werden.

Nachdem sich der Niederschlag gehörig in Flocken abgeschieden hat, setzt man verdünnte Essigsäure (concentrirten Essig) bis zur sauren Reaction hinzu, rührt tüchtig durch und lässt die Flüssigkeit einige Zeit in Ruhe. Der Niederschlag wird dabei heller, indem das Schwefeleisen, welches gleichzeitig mit dem Schwefelzink durch das Schwefelammonium gefällt wurde, gelöst wird, indess nicht immer vollständig. Auch Phosphorsäuresalze der alkalischen Erden, eventuell Chromhydroxyd, gehen in Lösung.

Man sammelt nun den Niederschlag, wäscht ihn gut aus, trocknet und röstet ihn (eventuell mit dem Filter) in einem kleinen Porzellantiegel.

Der Rückstand im Tiegel wird in Schwefelsäure, unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure, gelöst, die Lösung durch Eindampfen von der überschüssigen Schwefelsäure befreit, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. Diese Flüssigkeit ist eine Lösung von schwefelsaurem Zink, in welcher das Zink durch Reagentien nachgewiesen werden kann.

Giebt man zu einer Probe der Lösung starkes Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht meistens kein Niederschlag, aber fügt man dann eine Lösung von essigsaurem Natrium hinzu, so scheidet sich weisses Schwefelzink als flockiger Niederschlag ab. Nur wenn jede Spur von freier Schwefelsäure durch Abdampfen entfernt worden war, kann unmittelbar in der Lösung durch Schwefelwasserstoff der weisse Niederschlag sich bilden.

Natronlauge scheidet aus einer Probe der Lösung, bei vorsichtigem Zugeben, weisses Zinkhydroxyd ab, das sich im Ueberschuss der Lauge leicht löst. In dieser Lösung bringt Schwefelwasserstoffwasser eine weisse Fällung von Schwefelzink hervor.

Kohlensaures Natrium fällt aus der Lösung beim Erhitzen weisses kohlensaures Zink. Man kann diese Fällung mit der gesammten Lösung ausführen, das kohlensaure Zink glühen und das rückständige Zinkoxyd wägen. Mit einer Lösung von salpetersaurem Kobalt befeuchtet und geglüht, wird es grün.

Sollte die durch Behandeln des Rückstandes im Tiegel mit Schwefelsäure u. s. w. erhaltene Lösung von schwefelsaurem Zink (s. o.) nicht farblos, sondern gelb, also eisenhaltig sein, so neutralisirt man dieselbe

mit kohlensaurem Natrium, so weit es angeht, ohne dass eine bleibende Fällung entsteht, setzt essigsaures Natrium hinzu und erhitzt zum Sieden. Es scheidet sich dann Eisenhydroxyd aus, und das Filtrat von diesem ist reine Zinksalzlösung, aus welcher Schwefelwasserstoffwasser unmittelbar weisses Schwefelzink fällt u. s. w.

Nachweisung des Chroms. — Die Flüssigkeit (F), oder die andere Hälfte derselben, wird zur Trockne verdampft; der Rückstand in der Schale mit gepulvertem Salpeter gemengt und sorgfältig ausgetrocknet. Sollte der Rückstand zu fest an der Schale haften, so macht man ihn mit Wasser feucht und verreibt ihn mit dem Salzpulver, dann trocknet man aus.

Das Gemisch aus Rückstand und Salzpulver wird nun, in kleinen Antheilen, in einen Porzellantiegel eingetragen, in welchem sich ein wenig schmelzender Salpeter befindet. Ein einfacher Bunsen'scher Brenner giebt dazu Hitze genug. Unter lebhafter Reaction (Verpuffung) werden die organischen Stoffe zerstört, und aus dem Chromoxyde des vorhandenen Chromsalzes entsteht Chromsäuresalz (chromsaures Kalium). Die Masse im Tiegel darf nicht die dunkle Färbung unvollständig verbrannter organischer Stoffe zeigen; wäre dies der Fall, so müsste noch Salpeter zugegeben werden.

Nachdem die Masse im Tiegel einige Zeit geglüht hat, lässt man erkalten, digerirt den Inhalt des Tiegels, im Tiegel, oder den Tiegel mit dem Inhalte in einem Becherglase, mit warmem oder heissem Wasser und filtrirt die entstandene Lösung ab.

Ist Chromsäuresalz in der Lösung vorhanden, wenn auch in nur geringer Menge, so giebt sich dies durch citrongelbe Farbe derselben kund, und da ich nicht wüsste, wovon sonst die gelbe Färbung herrühren könnte, so ist diese schon ein Beweis des Vorhandenseins von Chrom. Auch die Schmelze im Tiegel zeigte dann die charakteristische gelbe Farbe.

Einen Theil der Lösung neutralisirt man mit Essigsäure; essigsaures Blei fällt hierauf aus derselben gelbes chromsaures Blei. Zugleich mit niederfallendes schwefelsaures Blei beeinträchtigt nicht störend die Farbe des Niederschlages.

Zu einem anderen Theile der Lösung tröpfelt man concentrirte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction. Meistens schon dabei erfolgt Desoxydation der Chromsäure zu Chromoxyd durch die in der Lösung frei werdende salpetrige Säure, oder sie erfolgt auf Zusatz von Weingeist beim Erwärmen; die Lösung verliert die gelbe Farbe, wird grün oder grünlich.

Soll das Chrom quantitativ bestimmt werden, so wird der in der essigsäurehaltigen Flüssigkeit (s. o.) erhaltene Niederschlag von chromsaurem und schwefelsaurem Blei mit Wasser ausgewaschen und in einem Kölbchen mit Salzsäure unter Zusatz von Weingeist erwärmt,

bis vollständige Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd eingetreten ist. Hierauf erwärmt man die Chromchlorid enthaltende Flüssigkeit, ohne das schwefelsaure Blei zu entfernen, in einem Porzellanschälchen im Wasserbade unter Zusatz von so viel Schwefelsäure, als erforderlich ist, sämmtliches Blei und Chrom an Schwefelsäure zu binden, so lange, bis die Salzsäure und der Weingeist verjagt sind, verdünnt sodann die Flüssigkeit mit Wasser, entfernt das Bleisulfat durch Filtration und fällt aus der Lösung des schwefelsauren Chroms durch Zusatz von überschüssigem Ammon in der Wärme Chromhydroxyd. Dieses hinterlässt beim Glühen Chromoxyd.

Wenn man die, bei der Nachweisung des Zinks, vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, den Rückstand bis zur Entfernung der Ammoniumsalze und Verkohlung der organischen Substanz erhitzt und die bleibende schwarze Masse mit Salpeter in angegebener Weise schmilzt, so resultirt beim Vorhandensein von Chrom ebenfalls eine Schmelze, die Chromsäuresalz enthält.

Sollen organische Massen nur auf Chrom untersucht werden, so verkohlt man dieselben, begreiflich, ohne weiteres und verpufft die Kohle mit Salpeter [1]).

---

[1]) Vor einigen Jahren ereignete sich hier in Braunschweig das Folgende. Eine in Braunschweig sehr beliebte Wurst ist die Mettwurst, eine Wurst, die nicht gekocht, sondern nur sehr kurze Zeit (einige Stunden) in den Rauch gehängt wird. Sie enthält also rohes, etwas geräuchertes Fleisch. Um diesem eine schön rothe Farbe zu geben, wird ihm beim Zerhacken ein wenig Salpeter mit dem Kochsalze zugesetzt. Für diesen Zweck liess nun ein Fleischer Salpeter vom Kaufmanne holen, und er erhielt ein Salz, das er nicht als Salpeter erkennt, deshalb zurückschickte; der Kaufmann liess indess sagen, das Salz sei roher (rother?) Salpeter und dieser sei besser als der gereinigte. Der Fleischer fabricirt also 40 Pfund Mettwurst mit dem Salze. Anstatt der schön rothen Farbe zeigte das fertige Fabrikat eine fahle, gelbliche Farbe, so dass es unverkäuflich war. Dies veranlasste den Fleischer, den Rest des Salpeters nach einem Apotheker zu bringen und sich Auskunft über denselben zu erbitten. Der vermeintliche Salpeter war rothes chromsaures Kalium! Dass die Wurst, verkohlt, und die Kohle verpufft, eine chromsäurehaltige Schmelze lieferte, versteht sich von selbst, entschied indess nicht, ob sie Chromsäure oder durch Desoxydation entstandenes Chromoxyd enthielt. Mit vielem Wasser behandelt gab die Wurst ein klares Filtrat, in welchem Chromsäure nicht unmittelbar nachgewiesen werden konnte, aber das Filtrat eingedampft, der Rückstand verkohlt und verpufft, lieferte eine chromsäurehaltige Schmelze. Es war nicht anzunehmen, dass Wasser Chromsäure ausziehen würde, denn bringt man zerhacktes Fleisch in eine verdünnte Lösung von chromsaurem Kalium, so wird diese entfärbt, geht also das Salz mit dem Fleische eine Verbindung ein (Kubel). Ein Hund verzehrte nach und nach bedeutende Mengen der Wurst ohne Nachtheil für sein Befinden. Man muss berücksichtigen, dass auf 20 kg Fleischsubstanz etwa 30 g rothes chromsaures Kalium genommen waren, dass also auf 500 g Wurst noch nicht 4 dcg des Salzes kamen, dass ferner ein Theil des Salzes von der Fleischsubstanz gebunden, wahrscheinlich auch desoxydirt war, und dass das Salz von Fett und Fleisch eingehüllt war. Der Versuch konnte erst 14 Tage nach Bereitung der Wurst angestellt werden, denn so lange dauerte es, ehe ein Hund für denselben aufgetrieben wurde. Die conservirende Wirkung des Chromsäuresalzes zeigte sich dabei, die Wurst war nicht verdorben, während sie sonst schon in wenigen Tagen sauer wird.

Untersuchung des Rückstandes R. — Es ist dies der Rückstand von der Behandlung der untersuchten Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (S. 167). Eine Untersuchung desselben ist anzurathen, wenn oben, S. 173, 178 u. 219, das Vorhandensein von Blei nachgewiesen worden ist; er kann dann schwefelsaures Blei enthalten. Wenn auf Silber Rücksicht zu nehmen ist, hat man dies ebenfalls in diesem Rückstande zu suchen; es kommt darin als Chlorsilber vor.

Man trocknet den Rückstand vollständig aus, zerreibt ihn, eventuell mit dem Filter, mengt ihn mit gepulvertem Salpeter und entwässertem kohlensaurem Natrium und trägt das Gemenge, nach und nach, in einen glühenden Porzellantiegel ein. Unter lebhafter Reaction (Verpuffung) wird die organische Substanz zerstört, wenn es nicht an Salpeter fehlt, der erforderlichen Falls noch zugesetzt werden kann (siehe oben: Nachweisung des Chroms).

Die geschmolzene Masse im Tiegel wird mit Wasser aufgeweicht, im Tiegel selbst, die trübe Flüssigkeit in eine Kochflasche abgegossen, die Operation so oft wiederholt, bis der Tiegel leer geworden.

In die trübe Flüssigkeit in der Kochflasche leitet man Kohlensäuregas, um etwa vorhandenes ätzendes Alkali in kohlensaures Salz umzuwandeln, kocht dann auf und lässt sie, unter häufigem Aufrühren des Bodensatzes, einige Zeit stehen. Alles in dem Rückstande R vorhandene Blei muss sich in diesem Bodensatze als kohlensaures Blei finden.

Man wäscht nun den Bodensatz durch Decantiren aus, bis das abgegossene Wasser nicht mehr auf Schwefelsäure und Chlor reagirt, und behandelt ihn mit Salpetersäure, die Säure bis zur sauren Reaction zutröpfelnd. Die entstandene Lösung wird auf Blei geprüft, wie S. 221 angegeben.

Enthält der Rückstand R Chlorsilber, so wird aus diesem bei dem Schmelzen des Rückstandes mit Salpeter und kohlensaurem Natrium (s. o.) das Silber reducirt. Man hat dann, nach dem Aufweichen der Schmelze in Wasser, nach Silberkügelchen an der Wand des Tiegels zu suchen, aber meistens ist das Metall fein zertheilt in der Schmelze vorhanden, diese grau färbend. Der Bodensatz im Becherglase, begreiflich ebenfalls grau, veranlasst dann beim Behandeln mit Salpetersäure in der Wärme das Auftreten rother Dämpfe. In der entstandenen Lösung, die wenn nöthig durch Verdampfen von überschüssiger Säure

---

Vor einiger Zeit hat Linstow über eine tödtliche Vergiftung durch Chromgelb berichtet. Dieses Salz war zur Anfertigung der Leiber von künstlichen Bienen, welche zur Verzierung eines Kuchens von der bekannten Bienenkorbform dienten, von einem Conditor benutzt worden. Kinder assen von den Bienen und starben nach deren Genusse. Die Leiber enthielten auf 0,27 g Traganthgummi 0,004 g Bleichromat. Von Vergiftungen durch Baumwolle, die mit chromsaurem Blei gefärbt war, hat Th. Weyl Mittheilung gemacht.

befreit werden muss, ist das Silber durch die bekannten Erkennungsmittel (Salzsäure, chromsaures Kalium u. s. w.) mit Leichtigkeit nachzuweisen.

Bei einer Vergiftung durch Baryumsalze findet sich begreiflich in dem Rückstande R schwefelsaures Baryum in einer Menge, welche dem Gehalte der untersuchten Substanzen an Schwefel und Schwefelsäure entspricht. Der Salpetersäureauszug des Bodensatzes in der Kochflasche (s. o.) ist dann auf Baryum zu prüfen; er wird z. B., selbst höchst verdünnt, durch Schwefelsäure gefällt, wird aber nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt. Was Salpetersäure ungelöst lässt, enthält aber meistens auch noch schwefelsaures Baryum. Es kann mit kohlensaurem Natrium geschmolzen oder mit einer Lösung dieses Salzes gekocht werden, um das schwefelsaure Baryum in kohlensaures Salz umzuwandeln. In gleicher Weise wird das schwefelsaure Baryum behandelt, welches aus dem Filtrate von R gefällt ist (S. 178).

Wie ich es bei der Untersuchung auf Alkaloide gethan habe, will ich auch hier schliesslich zusammenstellen, wo sich die verschiedenen Metalle bei dem beschriebenen Gange der Untersuchung auf metallische Gifte finden:

R, Rückstand von der Behandlung der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (Blei, Silber, auch Baryum).

N, Niederschlag durch Schwefelwasserstoff aus der von R abfiltrirten Flüssigkeit (alle Metalle, Silber ausgenommen).

A, Rückstand von der Behandlung des Niederschlages N mit Schwefelammonium (Quecksilber, Kupfer, Blei).

B, Rückstand vom Verdampfen der Lösung, welche durch Schwefelammonium aus N erhalten (Arsen, Antimon, Zinn).

- α, Rückstand von der Behandlung von B nach Meyer (Antimon, Zinn).
- β, Lösung aus B, nach Meyer erhalten (Arsen).

F, Filtrat vom Niederschlage N (Zink, Chrom).

Dass das Blei aus dem Filtrate von R, vor dessen Behandlung mit Schwefelwasserstoff, zweckmässig durch Schwefelsäure beseitigt wird, so weit es angeht, mag nochmals gesagt werden; ebenso, dass man aus diesem Filtrate Baryum durch Schwefelsäure fällt (S. 178).

Abscheidung des Arsens als Arsenchlorür. — Auf den Umstand, dass sich Arsen als Arsenchlorür (Terchlorid: $AsCl_3$) verflüchtigt, wenn man Massen, worin arsenige Säure enthalten ist, mit Salzsäure, oder, was dasselbe, mit Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt, hat man ein Verfahren gegründet zur Auffindung und Abscheidung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

Man bringt die zu untersuchenden Substanzen (Speisen, Contenta u. s. w.) in eine tubulirte Retorte, fügt eine reichliche Menge Kochsalz, hierauf Schwefelsäure in zur vollständigen Zersetzung des

Salzes nicht ausreichender Menge hinzu (auf 6 Kochsalz etwa 5 concentrirte reine Schwefelsäure), sorgt für gehörige Vermischung und destillirt in eine gut abzukühlende Vorlage. Das Destillat enthält Chlorarsen, wenn arsenige Säure in den Substanzen enthalten war.

Es ist wesentlich, die Destillation möglichst weit fortzusetzen, weil das Chlorarsen vorzüglich gegen das Ende derselben übergeht, nämlich dann, wenn die Temperatur höher wird, in Folge der Concentration des Retorteninhaltes.

Schneider empfiehlt, geschmolzenes Kochsalz oder Steinsalz in Stücken anzuwenden und die Schwefelsäure nach und nach, während der Destillation, durch eine Eingussröhre zuzusetzen, welche in der Mitte wie eine Sicherheitsröhre gebogen ist. Man kann dann, wenn die in die Retorte gebrachte Masse sehr dünn sein sollte, vor dem Eingiessen der Schwefelsäure einen Theil des Wassers abdestilliren, um sie concentrirter zu machen.

H. Rose schlägt vor, das Verfahren in folgender Weise auszuführen, wobei zugleich Rücksicht auf das Vorhandensein von Arsensäure genommen ist, welche unter den fraglichen Umständen Chlorarsen nicht oder nur in verhältnissmässig geringer Menge (gegen das Ende der Destillation) liefert. Man unterwirft die Substanzen in einer tubulirten Retorte mit Stücken geschmolzenen Kochsalzes oder Steinsalzes und mit Schwefelsäure der Destillation, indem man $^1/_2$ Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Kochsalz rechnet, und setzt die Destillation so lange fort, bis eine geringe Menge des Destillates durch starkes Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gelb gefällt oder gelb gefärbt wird. Alles Arsen, was als arsenige Säure vorhanden war, ist dann als Chlorarsen verflüchtigt. Man bringt hierauf in die Retorte, nachdem sich deren Inhalt abgekühlt hat, eine neue Menge von Kochsalz und Schwefelsäure in dem angeführten Verhältnisse, sowie etwas schweflige Säure (concentrirte Lösung der Säure), und digerirt einige Zeit bei gelinder Wärme. Durch die schweflige Säure wird die Arsensäure, welche bei der Destillation grösstentheils unverändert in der Retorte bleibt und geblieben ist (S. 163), zu arseniger Säure desoxydirt. Nachdem man nun durch Zugeben von concentrirter Eisenchloridlösung, bis zum Verschwinden des Geruches nach schwefliger Säure, den Ueberschuss dieser Säure in Schwefelsäure verwandelt hat, beginnt man die Destillation von Neuem und erhält dadurch den Theil des Arsens, welcher als Arsensäure in der vergifteten Substanz enthalten war, im Destillate als Chlorarsen.

Es leuchtet ein, dass man nach dem Verfahren das Arsen aus einer vergifteten Masse am schnellsten in eine relativ reine Lösung (das Destillat) überführen kann; dem ungeachtet ist sein Werth nicht von Bedeutung, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Man sieht dem Destillate nicht an, ob es Chlorarsen enthält oder nicht; das Vorhandensein von Arsen in demselben muss also erst nach-

gewiesen werden. Man hat vorgeschlagen, das Destillat unmittelbar für das Verfahren Berzelius-Marsh zu verwenden, es also unmittelbar in das Gasentbindungsgefäss des Fig. 7, S. 186 abgebildeten Apparates zu bringen. Für diese Verwendung muss das Destillat völlig frei sein von schwefliger Säure, es entsteht sonst im Wasserstoffapparate Schwefelwasserstoff, welcher das Arsen als Schwefelarsen fällt. Deshalb darf bei der Destillation Schwefelsäure nicht im Ueberschusse vorhanden sein und muss die, nach Rose's Verfahren absichtlich zugesetzte schweflige Säure durch Eisenchlorid beseitigt werden.

Wenn nun aber auch das Destillat schweflige Säure nicht enthält, so ist es doch wenig geeignet für das Verfahren Berzelius-Marsh. Ich habe mich schon früher (S. 197) im Allgemeinen gegen das Einbringen von Salzsäure in das Gasentwickelungsgefäss ausgesprochen und muss es in unserem Falle noch speciell thun, wo neben einer ausserordentlich grossen Menge Salzsäure eine ausserordentlich kleine Menge von Arsen vorkommen kann. Jedenfalls ist das Destillat nur in sehr kleinen Portionen, nach und nach, einzugiessen [1]).

Das Destillat ist aber auch nie eine reine Lösung von Chlorarsen, sondern enthält flüchtige organische Stoffe, welche durch die Einwirkung der Salzsäure auf die organischen Substanzen bei der Destillation entstehen. Diese Stoffe können das Resultat unsicher machen, sehr störend wirken.

Dass die Prüfung des Destillats mit Silberlösung empfohlen worden, würde ich nicht glauben, wenn ich es nicht gelesen hätte. Man erwäge, wie viel einer Lösung von salpetersaurem Silber zugesetzt werden muss, um erst alles Chlor zu fällen, wie viel Salpetersäure in die Flüssigkeit kommt, und welche Menge salpetersaures Ammon beim Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit entsteht! In einer Flüssigkeit, die viel salpetersaures Ammon enthält, kann aber ein Niederschlag von arsenigsaurem Silber gar nicht entstehen.

Es wird daher stets am gerathensten, ja allein zulässig sein, das Arsen aus dem Destillate durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen zu fällen. Die Fällung erfolgt aber, erfahrungsmässig, nicht leicht, wegen der vorhin erwähnten organischen Stoffe; die Flüssigkeit färbt sich stark gelb, das Schwefelarsen scheidet sich sehr langsam ab, wenn nur geringe Mengen von Arsen vorhanden sind, und muss jedenfalls noch von den organischen Beimengungen befreit werden [2]). Besser ge-

[1]) Ich habe wiederholt nach Einbringen stark salzsaurer Flüssigkeiten in den Marsh'schen Apparat in der Reductionsröhre metallische Spiegel entstehen sehen, die sich momentan, sobald nach Beendigung des Versuches in die Röhre Luft eintrat, in einen weissen, kaum sichtbaren Anflug verwandelten. Diese Spiegel können nur aus Zink bestanden haben, welches sich an der Luft sofort oxydirte. Aber wie sind dieselben entstanden? Aus Zinkwasserstoff?

[2]) Von Fyfe ausgeführte Versuche erinnern an den oben S. 143, Anm. 1 besprochenen Versuch mit Kokkelskörnern. 30 g Suppe, denen 0,5 bis 0,05 g arseniger

lingt die Fällung, wenn man das Destillat mit chlorsaurem Kalium erhitzt, dann die entstandene Arsensäure durch schweflige Säure desoxydirt und in das Filtrat Schwefelwasserstoff leitet.

Der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag kann nicht ohne weiteres für Schwefelarsen genommen werden, sondern es muss erst noch constatirt werden, dass er wirklich Schwefelarsen ist. Der Niederschlag kann nämlich Schwefelantimon oder Schwefelzinn sein, denn, wenn Massen, welche Antimon- oder Zinnverbindungen enthalten, mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt werden, so kommen Antimonchlorid und Zinnchlorid ins Destillat. Der Niederschlag muss also weiter bearbeitet werden, wie es S. 182 u. f. beschrieben ist.

Berücksichtigt man nun noch, dass nach dem Verfahren das Arsen nicht gefunden wird, wenn es als Schwefelarsen vorhanden ist, welches durch Fäulniss entstanden sein kann (S. 167), und dass, wenn kein Arsen gefunden wurde, doch noch die Behandlung der Masse mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure nöthig ist, im Falle auf andere Metalle untersucht werden muss, so wird man dem Urtheile, das ich oben über den Werth des Verfahrens gefällt habe, beistimmen.

Beckurts hat empfohlen, behufs der Abscheidung des Arsens als Chlorarsen die Destillation der Objecte mit Salzsäure unter Zusatz von Eisenchlorür[1]) in einer Retorte vorzunehmen, deren schräg nach aufwärts gerichteter Hals unter stumpfem Winkel mit einem Kühler verbunden ist, bis etwa $^2/_3$ der Säure übergegangen sind. Bei diesem Verfahren soll es gleichgültig sein, in welcher Form das Arsen in den Massen vorliegt; von dem metallischen Arsen soll jedoch nur der bereits oxydirte Theil in das Destillat übergehen. Das Verfahren soll auch eine Trennung des Arsens von gleichzeitig etwa vorhandenem Antimon und Zinn gestatten, die höchstens in Spuren in die erste Hälfte des Destillates gelangen, die man zu ihrer Beseitigung einer wiederholten Destillation unter Zusatz von Eisenchlorür unterwerfen kann[2]).

Selmi hat das Verfahren dadurch verbessert, dass er die Ueberführung des Arsens in Chlorarsen erst nach der Zerstörung der organischen Substanzen, die er mittelst Salpetersäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure bewirkt, vornimmt.

Nachdem die Salpetersäure durch Eindunsten verjagt ist, letzte Reste derselben durch schweflige Säure beseitigt sind, wird die Masse mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt und das Destillat im Marsh'schen Apparate, eventuell nach Verdünnung mit Wasser, geprüft. Selmi behauptet, dass bei Anwendung einer Flüssigkeit, die so weit

---

Säure beigemengt war, gaben, mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt, ein Destillat, in welchem sich das Arsen durch Schwefelwasserstoff nachweisen liess.

[1]) Man erhält ein arsenfreies Präparat durch Auflösen von Eisen (Blumendraht) in reiner Salzsäure und Eindunsten der Lösung bis zur Trockne.

[2]) Arch. d. Pharm., Bd. 222, S. 653 (1884).

verdünnt ist, dass sie im Reductionsapparate beim Zusammentreffen mit dem Zink keine Nebel von Dampfbläschen mehr bildet, und wenn man das Chlorcalciumrohr mit einer langen Schicht Aetzkali beschickt, kein Salzsäuregas in das Reductionsrohr hineingelange, also die Rückbildung von Chlorarsen in diesem ausgeschlossen sei [1]).

In die Kategorie der in Rede stehenden Verfahren gehört auch das von J. A. Kaiser empfohlene [2]). Kaiser zerstört mittelst Schwefelsäure, destillirt nach Zusatz von Kochsalz, das er in Form von Kugeln anwendet, welche er mit einer Schicht von Graphit und Leinölfirniss überzogen hat (um eine möglichst langsame Salzsäureentwickelung zu Stande zu bringen), die eventuell Chlorarsen enthaltende Flüssigkeit in ein Gefäss, worin sich Zink unter Wasser befindet, ab, und prüft das sich hier entwickelnde Wasserstoffgas nach dem Reinigen und Trocknen in bekannter Weise, wie bei dem Verfahren Berzelius-Marsh, auf Arsen. Der Vorzug dieser Methode liegt darin, dass sie gestattet, dem Ernstversuche einen völlig parallelen Controlversuch vorangehen zu lassen, durch welchen, da er sich von ersterem nur durch das Fehlen der Objecte zu unterscheiden braucht, ganz exact die Frage der Reinheit der Reagentien entschieden werden kann.

---

[1]) Die betreffende Abhandlung ist veröffentlicht in den Abhandlungen der Accademia dei Lincei vom 1. Mai 1881; ein Referat über dieselbe hat die Beilage zu Nr. 68 der Pharmac. Zeitung d. J. gebracht.

[2]) In Betreff der Details des Verfahrens, welches die Nachweisung des Arsens, gleichgültig in welcher Verbindungsform es vorhanden ist, und auch die spätere Abscheidung anderer giftiger Metalle, z. B. Antimon, Zinn, Quecksilber, Blei, Kupfer und Zink gestatten soll, verweisen wir auf die Originalabhandlungen in Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. XIV, S. 255 und Bd. XXII, S. 478. Sehr ausführlich ist die Methode von dem Autor beschrieben in der Beilage zum Programm der St. Gallischen Kantonschule für das Schuljahr 1875/76 und in der Festschrift zu Ehren des 25jährigen Bestandes derselben Schule. In letzterer findet sich auch eine Abbildung des von Kaiser benutzten Apparates — sowie (beiläufig gesagt) eine Reihe anderer für den Chemiker werthvoller Mittheilungen von demselben Autor.

Die Dialyse in der gerichtlichen Chemie.

Untersuchung auf chlorsaures Kalium.

Als Graham's höchst interessante Entdeckung [1]) bekannt wurde, hielten Manche dieselbe für eine äusserst wichtige Errungenschaft der gerichtlichen Chemie. Was der ruhig beurtheilende Praktiker vorher sah, ist eingetroffen, man hat erkannt, dass die Dialyse nur in sehr seltenen Fällen bei der Ausmittelung mancher Gifte benutzt werden wird; ich für meine Person kann mir in diesem Augenblicke sogar nicht einen einzigen Fall vergegenwärtigen, wo ich sie an die Stelle des üblichen Verfahrens der Ausmittelung setzen würde.

Man versteht bekanntlich unter Dialyse die durch eine feuchte Membran bewirkte Trennung verschiedener Körper von einander. Bringt man in ein flaches Gefäss, dessen Boden aus Pergamentpapier besteht, eine Lösung verschiedener Körper, und lässt man das Gefäss auf Wasser schwimmen, oder hängt man es in Wasser, so gehen manche von den gelösten Körpern, durch das Pergamentpapier hindurch, allmählich in das Wasser über, andere nicht, oder doch nur in weit geringerer Menge. Zu den durchgehenden Körpern gehören die krystallisirenden Körper (Krystalloide, nach Graham), zu den nicht durchgehenden die nicht krystallisirenden Körper (Colloide); man vermag also durch Dialyse beide Classen von Körpern von einander zu trennen. Salze, Zucker, arsenige Säure, Alkaloide sind z. B. Krystalloide; Eiweiss, Gummi, Schleim sind Colloide.

Fig. 19 zeigt einen Dialysationsapparat, den man sich sehr leicht anfertigen kann. Man bildet aus einem 5 bis 8 cm breiten, 30 bis 45 cm langen Streifen einer Gutta-Percha-Platte einen Reifen auf die Weise, dass man die durch Erwärmen erweichten Enden des Streifens an einander schweisst. Diesen Reifen überspannt man auf der einen Seite mit Pergamentpapier, indem man eine grössere Scheibe des nassen Papiers über denselben legt, das Ueberstehende an die Seitenwand drückt und mittelst Bindfaden festbindet. Nachdem das Papier trocken geworden, muss man durchaus untersuchen, ob es dicht ist, nicht kleine Löcher hat. Man giesst dazu in das entstandene siebförmige Gefäss Wasser und sieht zu, ob dies hier und da durchsickert. Solche Stellen bezeichnet man mit Bleistift, bestreicht sie dann

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. CXXI, S. 1.

mit concentrirter Eiweisslösung und erwärmt sie bis zum Gerinnen des Eiweisses; dadurch werden die Löcher verstopft.

Ueber die Anwendung des Dialysators braucht dem Obigen nur wenig hinzugefügt zu werden. Man stellt den Dialysator auf Wasser, in einem passend grösseren Gefässe (siehe Fig. 19), und giesst die zu dialysirende Flüssigkeit oder verdünnte Masse in denselben. Je dünner die Flüssigkeitsschicht im Dialysator ist und je grösser die Menge des Wassers ausserhalb des Dialysators, desto rascher und vollständiger findet die Abscheidung der Krystalloide statt, desto rascher und vollständiger gehen dieselben aus dem Dialysator durch die Membran nach aussen. Bei einem Versuche Graham's, wo eine Lösung von arseniger Säure in eiweisshaltigem Wasser dialysirt wurde, die Lösung im Dialysator 5 mm hoch stand und das Wasser, ausserhalb desselben, das 20 fache Volumen der Lösung betrug, waren nach 24 Stunden 85 Proc. der arsenigen Säure in Wasser übergegangen. Ein so grosses Volumen Wasser zu nehmen, ist im Allgemeinen nicht rathsam, besser ist es, etwa das Vierfache vom Volumen der zu dialysirenden Flüssigkeit in das äussere Gefäss zu bringen und es von Zeit zu Zeit, etwa alle 12 Stunden, durch neues Wasser zu ersetzen.

Fig. 19.



Selbst in dem Falle, dass Speisen und Contenta nur auf Arsen zu untersuchen seien, wird durch die Dialyse nicht viel gewonnen. In der resultirenden Flüssigkeit, dem Diffusate, muss das Vorhandensein von Arsen nachgewiesen werden, und dies kann mit völliger Sicherheit nur auf die Weise geschehen, dass man das Diffusat so weiter bearbeitet, wie die durch Behandeln der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium resultirende Flüssigkeit. Beim Vorhandensein von grösseren Mengen arseniger Säure wird allerdings aus dem mit Salzsäure angesäuerten Diffusate ohne Weiteres durch Schwefelwasserstoff Schwefelarsen gefällt werden, aber dies ist nicht völlig frei von organischen Substanzen. Das Diffusat unmittelbar in den Wasserstoffapparat zu bringen, um Arsenspiegel zu erhalten, kann wegen des Vorhandenseins von organischen Substanzen und dem eventuellen Vorhandensein von anderen störenden Verbindungen (z. B. Salpetersäuresalzen) auch nicht empfohlen werden.

Ebenso verhält es sich bei der Untersuchung auf Alkaloide. Das Diffusat ist keine reine Lösung des Alkaloids; es muss eingedampft und der Rückstand muss weiter so behandelt werden, wie der Weingeistauszug aus den Substanzen. Schon das Verdampfen einer so grossen Menge von Flüssigkeit ist lästig. Ich habe Pikrotoxin enthaltendes Bier durch Dialyse untersuchen lassen; es wurde weniger Pikrotoxin als ohne Dialyse erhalten, und das Pikrotoxin war nicht bemerkenswerth reiner.

Dass der Dialyse die Untersuchung auf Blausäure und Phosphor vorangehen muss, wenn kein Fingerzeig auf die Natur des Giftes hinweist, und dass man, wenn kein metallisches Gift in dem Diffusate gefunden ist, doch noch nicht behaupten kann, es habe eine Vergiftung mit solchen Giften nicht stattgefunden, brauchte kaum gesagt zu werden. Schwefelmetalle gehen nicht in das Diffusat ein, und auch wohl nicht die Metalle aus Verbindungen, wie sie manche Metallsalze mit Proteïnstoffen bilden, z. B. Sublimat. Man muss also jedenfalls den Rückstand im Dialysator auch noch untersuchen.

Vortreffliche Dienste leistet dagegen die Dialyse bei der Ausmittelung des chlorsauren Kaliums, eine Aufgabe, vor die der Gerichtschemiker nicht selten gestellt wird, seitdem das Salz als Medicament wie als Hausmittel bei Halsaffectionen umfangreiche Anwendung gefunden hat. Es besitzt in grösseren Dosen stark giftige Wirkungen, bei fortgesetztem Gebrauche auch schon in kleinen, und bewirkt ausser anderen anatomischen Veränderungen die Umwandlung des Blutes in eine schmierige, chocoladenfarbige Masse. Zur Abscheidung des Salzes, das in den bekannten monoklinen Tafeln krystallisirt, die kühlend und herbe schmecken und etwa in 16 Thln. kalten Wassers, nicht in Alkohol auflöslich sind, bringt man die organischen Massen — eventuell nach gehöriger Vorbereitung durch Zerkleinern und Verdünnen mit Wasser, oder einen Auszug derselben mit heissem Wasser — in den Dialysator, indem man in dem äusseren Gefässe das Wasser während 24 Stunden ein- oder zweimal erneuert [1]). Aus den vereinigten Dialysaten scheidet sich nach hinreichender Concentration (eventuell Beseitigung ausgeschiedener heterogener Stoffe durch Filtration) das in nicht zu kleiner Menge vorhandene Kaliumchlorat entweder ohne Weiteres beim Erkalten oder auf Zusatz von absolutem Alkohol ab und kann dann, nach dem Waschen mit Alkohol, durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und leicht identificirt werden. Es entwickelt mit Salzsäure gelinde erwärmt reichlich Chlor; erwärmt man unter Zusatz von etwas Brucin langsam, so tritt Gelbfärbung ein, die bald in Rothgelb und Roth übergeht. — Löst man ein Pröbchen des Salzes in Wasser, versetzt mit etwas verdünnter Schwefelsäure

---

[1]) Vergl. Bischoff: Ueber Vertheilung von Giften im Organismus der Menschen in Vergiftungsfällen, Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVI, 1343 (1883).

und Indigolösung, so tritt auch bei gelindem Erwärmen keine Veränderung ein; werden dann aber einige Tropfen einer Lösung von Natriumsulfit hinzugefügt, so entfärbt sich die Flüssigkeit, indem durch die schweflige Säure die Chlorsäure zu niederen Oxydationsstufen reducirt wird und diese den Farbstoff zerstören [1]).

War es nicht möglich, das chlorsaure Kalium in fester Form abzuscheiden, so prüft man die möglichst concentrirte Lösung, die man beim Eindampfen des Dialysates erhielt, in angegebener Weise. Zum Ueberflusse möge noch bemerkt werden, dass die Brucinreaction nur dann beweisend für die Gegenwart der Chlorsäure ist, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure nicht vorkommt (siehe S. 82).

Wie aus Beobachtungen von Bischoff sich ergiebt (a. a. O.), erleidet das chlorsaure Kalium in Mischungen mit feuchten organischen Substanzen, namentlich mit Blut, bald eine Reduction, so dass häufig der chemische Nachweis selbst bei ausgesprochenen und schnell verlaufenden Vergiftungsfällen mit dem Salze nicht mehr möglich sein dürfte. Zur quantitativen Bestimmung des Salzes ermittelt man in der einen Hälfte der (z. B. aus Harn) durch Dialyse erhaltenen Lösung den Gehalt an durch Silbernitrat unmittelbar fällbarem Chlor [2]). Die andere Hälfte der Flüssigkeit wird zur Reduction der darin enthaltenen Chlorsäure zu Salzsäure mit Zinkstaub und Essigsäure erhitzt und diese Salzsäure dann gemeinschaftlich mit der von vornherein vorhandenen Salzsäure wiederum durch Silberlösung gefällt. Durch Vergleichung der Ergebnisse der beiden Chlorbestimmungen ergiebt sich die Menge des vorhandenen chlorsauren Salzes.

---

[1]) Erfährt die mit der Säure und der Indigtinctur versetzte Flüssigkeit schon beim Erwärmen für sich Entfärbung, so kann dem Chlorate Chlornatrium oder Chlorkalium beigemengt sein, die beide fast regelmässige Bestandtheile organischer Massen sind und Veranlassung zur Bildung von Chlor geben, welches dann die Indigtinctur entfärbt. Die aus den Chloriden freigemachte Salzsäure reagirt mit der aus dem Chlorate entstandenen Chlorsäure nach Gleichung: $HClO_3 + 5 HCl = 3 H_2O + Cl_6$.

[2]) Entsprechend den vorhandenen Chloriden (Chlornatrium u. a. m.).

Untersuchung auf Oxalsäure.

Die technische Verwendung, welche die giftige Oxalsäure, z. B. in der Färberei, Bleicherei und auch wohl in den Haushaltungen, unzweckmässiger Weise, zum Reinigen von kupfernen oder messingenen Gegenständen gefunden hat, sowie die Benutzung ihres fast ebenso giftig wirkenden Kaliumsalzes, welches im Handel als Kleesalz bezeichnet wird, zum Entfernen von Tinten- und Rostflecken, lassen es begreiflich erscheinen, dass durch dieselbe häufig Vergiftungen aus Unachtsamkeit oder durch Verwechselung mit unschädlichen, ähnlich aussehenden Substanzen, z. B. mit Bittersalz, vorkommen. Aber auch zum Selbstmorde und zum Verbrechen des Giftmordes sind die genannten Präparate nicht selten verwendet worden [1]).

Aus dem Leichenbefunde werden sich nicht gerade häufig Hinweise auf Oxalsäurevergiftungen ergeben, namentlich dann nicht, wenn die Leiche schon in einem vorgerückten Stadium der Fäulniss sich befindet. Meistens wird der grössere Theil des Giftes bald nach der Einführung, schon aus den ersten Wegen, durch Erbrechen entfernt, und das bei der Fäulniss sich bildende Ammoniak kann die saure Reaction der Contenta, welche durch eingeführte Oxalsäure hervorgerufen wird, völlig wieder aufheben; auch veranlassen neutrale oxalsaure Salze nur geringe Degenerationen der ersten Wege. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Schleimhaut des Magens und Zwölffingerdarmes resp. des Magenschleimes von mit Oxalsäure oder Oxalaten vergifteten Personen finden sich nach Bischoff [2]) nicht selten an einzelnen Stellen sehr reichliche, an anderen Stellen weniger zahlreiche kleine Krystalle, welche vorwiegend klinorhombische Prismen darstellen. Denselben Krystallen begegnet man in den Harncanälchen der Nieren. Vereinzelt beobachtet man scharfkantige, quadratische Octaëder, die mit Brief-

---

[1]) Auffallender Weise entfallen die meisten dieser Vergiftungen auf England und hier vorzugsweise auf die Hauptstadt London und die Grafschaft Middlesex. In Deutschland sind erst in jüngster Zeit Vergiftungen mit Oxalsäure (Zuckersäure, Kleesäure), und nicht minder mit Kleesalz, in Mode gekommen.

[2]) „Zur Ermittelung der Oxalsäure bei Vergiftungen", Rep. d. analyt. Chem. 1883, S. 308 und: „Vertheilung der Oxalsäure im Organismus bei Vergiftungen" — Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVI, 1347. Nach Bischoff tritt auf Organen der mit Oxalsäure Vergifteten oft und schnell eine massenhafte Entwickelung von Schimmelpilzen ein. Vitali fand übrigens, dass die Oxalsäure sich in stark faulenden Massen noch nach 3/4 Jahren sicher nachweisen liess.

converten Aehnlichkeit zeigen und, wie die klinorhombischen, aus oxalsaurem Calcium bestehen.

Beide Kategorien von Krystallen sind unlöslich in kaltem und warmem Wasser, auch in Ammoniak, Kalilauge und in Essigsäure, sie lösen sich dagegen in Mineralsäuren. Beim Glühen auf dem Platinblech verwandeln sie sich ohne Schwärzung (wenn frei von fremden Beimengungen!) in kohlensaures Calcium und brausen dann beim Uebergiessen mit Säuren auf.

Am schönsten kann man diese Krystalle sichtbar machen, wenn man sie unter dem Polarisationsmikroskope auf ihr Verhalten im polarisirten Lichte und gegen die genannten Agentien prüft. Es treten dann die Krystalle leuchtend aus dem dunklen Gesichtsfelde hervor, heben sich von den etwa vorhandenen störenden Beimengungen, die, wenn sie gleichfalls optisch wirksam sein sollten, durch das eine oder andere der angegebenen Agentien entfernt werden können, ganz bestimmt ab [1]).

Zur Abscheidung der freien und auch der sogenannten halbgebundenen Oxalsäure des Kleesalzes [2]) zieht man das im Wasserbade möglichst ausgetrocknete Untersuchungsobject wiederholt mit siedendem absolutem Alkohol aus, verdunstet die vereinigten Auszüge bis zur Extractdicke, nimmt den Rückstand nochmals in Alkohol auf, entfernt etwa Ungelöstes durch Filtration, dunstet abermals ein, nimmt den dann bleibenden Rückstand in Wasser auf und versetzt die klare wässerige Lösung, nach Hinzufügung von Essigsäure (um Fällung von phosphorsauren Erden zu verhüten), mit einer Lösung von Chlorcalcium oder essigsaurem Calcium, wodurch die Oxalsäure meistens als reines, weisses Calciumoxalat, vielleicht neben kleinen Mengen von schwefelsaurem Calcium, gefällt wird. Bedient man sich zur Fällung einer Auflösung des letzteren (Gypswasser), so fällt begreiflich das Oxalat frei von Sulfat aus.

Auf die Extraction mit Alkohol folgt eine solche mit Wasser, um die in den Objecten etwa enthaltenen oxalsauren Alkalien (Kleesalz) zu gewinnen, und die Rückstände dieser Behandlung digerirt man

---

[1]) Im Blute mit Oxalsäure Vergifteter findet man das Oxalat nach Bischoff meistens in kleinen Quadratoctaëdern. Das durch pflanzliche Nahrungsmittel oder Medicamente etwa eingeführte Calciumoxalat ist von den angegebenen Formen leicht zu unterscheiden. Die spiessähnlichen oder nadelförmigen, zuweilen zu Bündeln angeordneten quadratischen Prismen, mit Quadratoctaëdern combinirt, verschiedener Pflanzen, z. B. die Raphiden der Rhabarberwurzel, sind so charakteristisch anders gestaltet, dass man durch dieselben nicht wohl getäuscht werden kann.

[2]) Bischoff giebt an, dass unter dem Namen „Kleesalz“ in Berlin häufiger nicht das eigentliche Kleesalz, das saure Kaliumoxalat, sondern das „übersaure“ Salz geht, welches, da es erheblich schwerer löslich als das Monokaliumoxalat ist, im Vergleich zu diesem weniger giftig wirkt. Das Monokaliumdioxalat spaltet sich beim Digeriren mit Alkohol in unlösliches saures Salz und lösliche Oxalsäure, so zwar, dass gerade die Hälfte der in dem Salze enthaltenen, d. i. die „halbgebundene“ Säure, in die Lösung eingeht.

mit verdünnter Salzsäure, um endlich etwa vorhandenes oxalsaures Calcium in Lösung überzuführen. Die bei letzterer Operation erhaltenen Lösungen, welche meistens keine reine Fällungen von Calciumoxalat geben, dampft man zur Trockne und entzieht dem Rückstande die Oxalsäure durch Alkohol, den man mit ein wenig Salzsäure ansäuerte. Mit dem Verdampfrückstande dieser Lösung verfährt man dann wie oben angegeben.

Die bei schliesslicher Extraction der Objecte mit salzsäurehaltigem Wasser entstehende, meistens stark braun gefärbte Lösung kann man nach Bischoff zweckmässig auch so behandeln. Man fügt zu ihr einen sehr geringen Ueberschuss von Ammoniak, wodurch oxalsaures Calcium mit geringen Mengen von phosphorsaurem Calcium und phosphorsaurem Ammonmagnesium ausgeschieden wird. Den in der Regel bräunlich gefärbten und durch Decantation gereinigten Niederschlag digerirt man nun mit verdünnter Essigsäure, wodurch die Phosphate, aber auch organische Substanzen aufgelöst werden, sammelt ihn hierauf in einem Filter, wäscht mit verdünnter Essigsäure, dann mit Alkohol aus, löst ihn abermals in Salzsäure und fällt von neuem mit Ammoniak.

Zur Bestätigung, dass der auf die eine oder andere Weise erhaltene Niederschlag Calciumoxalat ist, können mit ihm, nachdem sein Verhalten gegen Lösungsmittel und beim Erhitzen (s. o.) festgestellt ist, etwa noch die folgenden Versuche vorgenommen werden.

Man erwärmt eine nicht zu kleine Menge des trocknen Niederschlages mit concentrirter Schwefelsäure in einem Probirröhrchen mit enger Oeffnung. Die in Freiheit gesetzte Oxalsäure zerfällt unter Aufschäumen der Flüssigkeit in Kohlensäure und Kohlenoxyd; beim Einleiten des Gases, welches sich an der Mündung des Röhrchens entzünden lässt, in Kalkwasser, findet Trübung des letzteren statt.

Eine andere Portion des Niederschlages erwärmt man mit etwas fein gepulvertem Braunstein (den man zweckmässig zuvor durch ganz verdünnte Salpetersäure von Carbonaten befreit hat) in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure; die Oxalsäure des Salzes wird zu Kohlensäure oxydirt, welche wie oben nachgewiesen werden kann.

Man kocht eine andere Menge des Salzes mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium; es entsteht unlösliches Calciumcarbonat und eine Lösung von oxalsaurem Natrium, welche nach dem Uebersättigen mit Essigsäure, auf Zusatz von Chlorcalcium u. s. w. von neuem Calciumoxalat fallen lässt. Tropft man in die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung des Natriumsalzes die rothe Auflösung von Kaliumpermanganat, so wird diese sofort entfärbt, und erwärmt man jene mit einer Lösung von Goldchlorid, so scheidet sich metallisches Gold in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers ab.

Will man aus dem Calciumoxalat die freie Säure darstellen, so kann man das Salz zunächst auf angegebene Weise in Natriumoxalat verwandeln, die mit Essigsäure übersättigte Lösung desselben mit

essigsaurem Blei fällen, das oxalsaure Blei, nach dem Auswaschen, in Wasser vertheilen und durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit kräftig nach dem Gase riecht, zersetzen. Das Filtrat von dem Schwefelblei enthält freie Oxalsäure, die beim Eindunsten der Lösung in kleinen Prismen hinterbleibt und, wenn nöthig, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist weiter gereinigt werden kann.

Bei der Beantwortung der Frage nach einer Oxalsäurevergiftung hat man zu berücksichtigen, dass Oxalsäure oder Oxalate natürliche Bestandtheile vieler Vegetabilien sind, dass sie auch im Harne selten fehlen, dass die Oxalurie als Krankheitssymptom bei Rheumatismus, Podagra u. a. m. auftritt, ja dass selbst in den Fäces Oxalate angetroffen werden. Deshalb wird wohl in der Regel die Säure quantitativ zu bestimmen sein und der Schluss auf eine stattgefundene Oxalsäurevergiftung nur aus grösseren Mengen der Verbindung gezogen werden dürfen.

Zur quantitativen Bestimmung der Säure kann man entweder das Gewicht des auf oben angegebene Weise erhaltenen Calciumoxalates, durch Sammeln in einem getrockneten und gewogenen Filter, feststellen (das bei 100° C. getrocknete Salz entspricht der Formel: $C_2O_4Ca + H_2O$), oder aber das Calciumoxalat in verdünnter Salzsäure auflösen und in der Lösung mittelst einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalte die Oxalsäure titrimetrisch bestimmen.

Dass man die Untersuchung auf Oxalsäure u. s. w. auch mit dem Weinsäure enthaltenden Destillationsrückstande vornehmen kann, der sich bei der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure ergiebt (S. 15), ist selbstverständlich. Zu dem Zwecke verdampft man diesen im Wasserbade (begreiflich, ohne ihn vorher mit Natriumcarbonat abzustumpfen, S. 122) zur Trockne, zieht den Rückstand, wie oben empfohlen, wiederholt mit absolutem Alkohol aus, dunstet ein, nimmt nochmals in Alkohol auf, löst den sich nun ergebenden Verdampfrückstand in Wasser, übersättigt die Lösung mit Ammoniak und versetzt sie dann mit reichlichen Mengen Kalkwasser, wodurch eventuell Calciumoxalat, sowie Calciumphosphat und Calciumtartrat, gefällt werden. Fügt man schliesslich zu der Flüssigkeit Essigsäure bis zur sauren Reaction und reichlich Chlorammonium, so bleibt nur das Oxalat ungelöst. Durch Ausziehen der mit Alkohol extrahirten, von der Weinsäure befreiten Objecte mit Wasser und demnächst mit verdünnter Salzsäure erhält man dann die etwa in jenen enthaltenen oxalsauren Alkalien und resp. das Calciumoxalat derselben [1]).

---

[1]) Man kann auch, wenn Anhaltspunkte für eine Kleesalzvergiftung vorliegen, in dem Rückstande von der Extraction der Objecte mit absolutem Alkohol (zur Aufnahme der freien und halb gebundenen Oxalsäure s. o.) oder in einem besonderen Theile derselben das Kali quantitativ bestimmen, hat dabei aber selbstverständlich auf den normalen Alkaligehalt der Objecte Rücksicht zu nehmen.

Handelt es sich nur um den Nachweis von Oxalsäure und kommt es dabei nicht darauf an, die Verbindungsform festzustellen, so extrahire man die Objecte sogleich mit salzsäurehaltigem Alkohol und behandele die dabei resultirende Lösung wie angegeben [1]).

---

[1]) Es ist (Arch. d. Pharm., Bd. 10, S. 172) behauptet worden, dass bei der „Zerstörung“ der Objecte mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat sich Oxalsäure bilde; schon aus diesem Grunde dürfte, entgegen der Annahme von Jeserich (S. 168, Anm. 2), kein Sachverständiger der Untersuchung auf Oxalsäure die Behandlung der Massen mit jenen Agentien vorangehen lassen.

Erkennung der Blutflecken.

Nach einem Morde ist es bisweilen von höchster Wichtigkeit, zu entscheiden, ob Flecken auf Kleidungsstücken, auf dem Fussboden, auf einem Messer, Beile u. s. w. Blutflecken sind oder nicht, und auch in anderen Fällen kann der Nachweis, Flecken rühren von Blut her, als Indicium dienen [1]). Dass die Erkennung von Flecken als Blutflecken unter manchen Umständen leicht sein werde, unter anderen Umständen mehr oder weniger schwierig sein müsse, ja unmöglich sein könne, leuchtet ein, wenn man berücksichtigt, wo und wie sich die Flecken vorfinden können. Die Flecken können frisch oder alt sein, es kann versucht sein, sie durch kaltes oder heisses Wasser zu beseitigen, das Zeug kann ungefärbt oder gefärbt sein, der Fussboden kann Holz, Stein oder Erde, das eiserne Instrument blank oder rostig sein.

Früher war man in Bezug auf die Erkennung von Blutflecken fast ausschliesslich auf chemische Reactionsmittel angewiesen, deren Natur und Benutzung sich darauf gründete, dass das Blut einen rothen, eisenhaltigen Farbstoff und Proteïnsubstanzen enthält. Man sah zu, ob sich, durch Wasser oder alkalisches Wasser, aus den Flecken ein röthlicher Auszug erhalten liess oder nicht; ob der Auszug die Reactionen einer proteïnhaltigen Flüssigkeit gab oder nicht; ob Eisen vorhanden oder nicht; man versuchte die Bildung von Cyankalium, wobei man wohl beachten musste, dass Wolle, Seide, stickstoffhaltige organische Substanzen überhaupt die Bildung von Cyankalium veranlassen. Aus der ganzen Reihe bejahender Reactionen dieser Art zog man nun den Schluss, die Flecken seien Blutflecken. An einem specifischen Erkennungsmittel des Blutes fehlte es, wenn es nicht etwa möglich war, das Vorhandensein von Blutkörperchen durch das Mikroskop nachzuweisen.

Nunmehr haben sich die Verhältnisse sehr zu Gunsten der Sache geändert; wir besitzen jetzt ein Erkennungsmittel des Blutes, das ebenso charakteristisch als empfindlich ist, durch welches also die kleinsten Mengen Blut mit der grössten Sicherheit zu erkennen sind. Es war Teichmann, welcher 1853 die interessante Entdeckung machte,

[1]) Ein solcher Fall ist z. B. der folgende. Es war ein Hammel gestohlen und das Thier an Ort und Stelle abgekehlt worden. An dem Taschenmesser und der Kleidung des des Diebstahls verdächtigen Individuums wurden Flecken als Blutflecken erkannt.

dass durch Behandeln von Blut mit einem Ueberschuss von wasserfreier Essigsäure eigenthümliche rothbraune Krystalle erhalten werden können, welche man Anfangs nach ihrem Entdecker Teichmann'sche Blutkrystalle nannte, jetzt aber ganz allgemein als Häminkrystalle oder Hämin bezeichnet. Nach Hoppe-Seyler, welcher sich am eingehendsten mit dem Studium des Hämins beschäftigt hat, wird dasselbe als eine salzartige Verbindung des Hämatins, eines aus dem rothen Blutfarbstoff, dem Hämatokrystallin (Hämoglobin), unter der Einwirkung verschiedener Agentien, neben Eiweissstoffen und flüchtigen Fettsäuren, entstehenden eisenhaltigen Pigmentes, mit Salzsäure, als salzsaures Hämatin (Chlorhämatin) aufgefasst. Brücke zeigte, dass sich auf dies Verhalten des Blutes die empfindlichste Probe für Blut gründen lasse. Erhitzt man nämlich die kleinste Menge Blutsubstanz (getrocknetes Blut oder eingedampften Wasserauszug aus trockenem Blut, aus Blutflecken) mit wasserfreier Essigsäure (Eisessig der Officinen), und verdampft man die Lösung, so zeigen sich im Rückstande, unter dem Mikroskope, bei hinreichender (etwa 300 maliger) Vergrösserung, die fraglichen, in Fig. 20 und 21 abgebildeten Krystalle [1]).

Fig. 20.

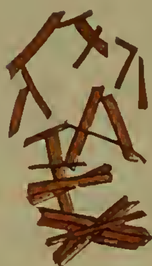


Fig. 21.



Begreiflich hat man nun mit der grössten Sorgfalt ermittelt, wie operirt werden muss, um die Krystalle sicher zu erhalten. Ehe ich die vorgeschlagenen Verfahren beschreibe, mag das Folgende gesagt werden.

Trocknet Blut auf Zeug ein, so ertheilt es dem Zeuge Steifigkeit. Auf ungefärbtem Zeuge erscheinen Blutflecken hellcarmoisinroth oder mehr oder weniger dunkelrothbraun oder schwarzbraun, um so dunkler, je dicker und älter sie sind; ebenso auf Holz und Stein. Sind die Flecken an wenig oder gar nicht durchlassenden Gegenständen eingetrocknet und nicht mehr sehr frisch, so ist die Oberfläche derselben gewöhnlich rissig; die Risse sind mehr oder weniger tief, verlaufen meistens geradlinig, entweder einander parallel oder häufiger sich in verschiedenen Richtungen durchkreuzend. Dickere Blutflecken zeigen keinen muscheligen, sondern einen zackigen Bruch. Ist der Fleck frisch, und er hat recht trocken gelegen, so erscheint seine Oberfläche mehr oder weniger glänzend, zuweilen sogar spiegelnd (Struve). Trockneten die Flecken rasch an porösen, durchlassenden Gegenständen ein, waren sie ungünstigen, zersetzenden Einflüssen (der Luft, Feuchtigkeit, grellem Lichte u. a. m.) ausgesetzt gewesen, befanden sie sich

---

[1]) Nach Bojanowsky; Fig. 20 aus frischem Blut; Fig. 21 aus alten Blutflecken.

längere Zeit an getragenen Kleidungsstücken oder an gebrauchten Geräthen, oder versuchte man sie durch Schaben oder Waschen zu entfernen, so bieten sie selbstverständlich ein mehr oder weniger abweichendes Bild dar. Aus Zeug schneidet man die Flecken für die Untersuchung heraus; von Holz nimmt man sie vorsichtig mit einem scharfen Meissel oder Messer ab; von Stein oder Eisen schabt man sie sorgfältig ab.

Bringt man die von Blut durchdrungene Substanz oder das Abgeschabte in ein wenig kaltes Wasser, in einem Porzellanschälchen, leitet zweckmässig Kohlensäure hindurch[1]), so weicht das Blut auf, wenn es nicht durch heisses Wasser geronnen ist, es entstehen röthliche oder bräunliche Streifen oder Wolken, um so rascher, je frischer das trockene Blut ist. Flecken auf Zeug, Holz verschwinden dabei mehr oder weniger vollständig. Der Auszug, verdunstet, giebt einen rothbraunen oder braunen Rückstand.

Nun zur Darstellung der Häminkrystalle. Nach Hoppe-Seyler lässt man den mit einigen Tropfen kalten, kohlensäurehaltigen Wassers bereiteten, von Fasern und dergleichen möglichst freien Auszug aus Flecken u. s. w. in einem Uhrglase eintrocknen, an einem staubfreien Orte. Auf den Rückstand bringt man ein Körnchen Kochsalz, so klein, dass man es kaum sieht, tröpfelt 6 bis 8 Tropfen concentrirteste Essigsäure darauf, reibt nöthigenfalls mit einem dünnen Glasstäbchen etwas zusammen, erhitzt nach erfolgter Lösung schnell einmal über einer kleinen Flamme und lässt dann die Lösung auf einem schwach erwärmten Wasserbade allmählich verdunsten. Den Rückstand, der nicht mehr nach Essigsäure riechen darf, untersucht man unter dem Mikroskope. Resultat ausgezeichnet.

Nach Anderen, z. B. Brücke, werden die Flecken oder das Abgeschabte mit etwas concentrirtester Essigsäure in einem Reagensröhrchen aufgekocht; von der abgegossenen oder abfiltrirten Lösung werden einige Tropfen auf einem Uhrglase, nachdem eine Spur Kochsalz zugegeben ist, bei 40 bis 80° C. zur Trockne verdampft; der Rückstand wird mikroskopisch untersucht. Es macht bei diesem Verfahren keinen Unterschied, ob das Blut geronnen oder nicht geronnen ist.

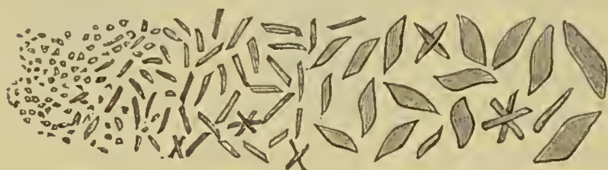
Erdmann hat gezeigt, dass sich die ganze Operation der Darstellung der Häminkrystalle auf dem Objectglase ausführen lässt, und ich kann versichern, dass, wer einmal auf diese Weise gearbeitet hat, nicht leicht mehr auf andere Weise arbeiten wird. Der Erfolg des Erdmann'schen Verfahrens muss wunderbar genannt werden. Man bringt das zu Untersuchende (was von einem Flecken abgekratzt werden kann, oder die befleckte Faser selbst, oder eingedampften Auszug) auf das Objectglas, fügt eine Spur Kochsalz zu, legt ein Deckglas darüber, lässt mittelst eines Glasstabes einen Tropfen concentrirteste

[1]) Zur leichteren Lösung der Blutkörperchen (s. u.).

Essigsäure zufliessen (er zieht sich durch Capillarität zwischen die beiden Gläser), erhitzt über einer sehr kleinen Spiritusflamme oder Gasflamme, so dass die Blutsubstanz gelöst wird, und lässt dann, das Glas höher über die Flamme haltend, verdunsten. Von Zeit zu Zeit untersucht man nun mikroskopisch; war auch nur die kleinste, kaum sichtbare Menge Blutsubstanz vorhanden, so kommen die kleinen zarten Häminkrystalle sicher zum Vorschein. Man wende ein gutes Mikroskop mit mindestens 300maliger Vergrösserung an.

Ich halte es für das Wichtigste bei dem Erdmann'schen Verfahren, dass die Lösung nicht zur Trockne verdampft werde. Sollten die Krystalle nicht sogleich auftreten, so lasse man sich nicht abschrecken, man füge wiederholt einen Tropfen Essigsäure zu und verdampfe. Eine Ursache, dass Krystalle nicht sogleich entstehen, ist grosse Dichtheit, Trockenheit der Blutsubstanz und zu rasches Verdunsten der Essigsäure. Man muss dem Lösungsprocesse Zeit gönnen, und es ist deshalb rathsam, die Essigsäure erst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken zu lassen, damit die Blutsubstanz erweiche, und die erhaltene Lösung allmählich verdunsten lassen.

Fig. 22.



Am leichtesten und schönsten habe ich die Krystalle stets erhalten, wenn sich auf dem Objectglase ein wenig ungelöste oder unlösliche Substanz befindet, wo dann begreiflich das Deckgläschen klafft, nicht dicht aufliegt [1]). Es zieht sich dann die Flüssigkeit, während des Verdampfens durch Capillarität, nach der Berührungsstelle der Gläser, hier eine mehr oder weniger gefärbte Schicht bildend. An dieser Stelle entstehen und finden sich dann die Krystalle. Was für Grössen und Gestalten vorkommen, zeigt die obenstehende, von Th. Hartig gezeichnete, Fig. 22 (300malige Vergrösserung). Wie ein Blick auf die Abbildung zeigt, treten die Häminkrystalle in sehr mannigfachen Formen und in sehr verschiedener Grösse auf; alle aber gehören, soweit sie bis jetzt untersucht sind, dem rhombischen Systeme an [2]). Die gewöhnlichsten Formen sind die hanfkornförmigen Krystalle, seltener treten Krystalle auf, deren Form der eines Paragraphenzeichens oder Weberschiffchens ähnelt, und am seltensten werden die rhombischen Plättchen mit deutlich ausgeprägten Winkeln erhalten, welche Fig. 20 u. 21 darstellen. Diese Plättchen liegen häufig kreuzweise über einander; meistens besteht jedes Kreuz aus zwei, seltener aus mehreren Krystallen. Aus geringen Mengen

---

[1]) Exner empfiehlt, ein Haar zwischen Objectglas und Deckgläschen zu legen.

[2]) Nach Hogyes sollen sie dem monoklinischen oder triklinischen Systeme angehören, nicht dem rhombischen.

von Blut fallen die Krystalle gewöhnlich sehr klein aus, ebenso beim raschen Verdunsten ihrer Lösung in Essigsäure. Sie sind meistens opak, nur die ganz dünnen lassen das Licht durch und erscheinen, im durchfallenden Lichte betrachtet, braun. In Wasser suspendirt, oder in anderen ungefärbten Flüssigkeiten (z. B. Essigsäure), erscheinen sie violettgrau, metallglänzend und bei der Bewegung stark glitzernd. Sie sind pleochromatisch, bei auffallendem Lichte blauschwarz, wie angelaufener Stahl glänzend, bei durchfallendem mahagonibraun und doppelt-brechend. Betrachtet man einen durchsichtigen Häminkrystall (er muss auf der breiten Seite liegen) unter dem Mikroskope durch ein Nicol'sches Prisma, so erscheint er dunkelbraun oder schwarz, wenn die Schwingungsrichtung des Prismas mit der Makrodiagonale des Rhombus zusammenfällt; hellgelbbraun, wenn seine Schwingungsrichtung mit der Brachydiagonale des Rhombus coincidirt (Rollet). Die Häminkrystalle sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (z. B. in Wasser, Weingeist, Aether) vollkommen unlöslich, sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure, unter Abspaltung der Chlorwasserstoffsäure, mit violettrother Farbe, auch in Salpetersäure und in Alkalien auf. In kalter Essigsäure sind sie so gut wie unlöslich. Lässt man mittelst eines dünnen Glasstäbchens zu dem mikroskopischen Präparate einen Tropfen mässig concentrirter Kalilauge fliessen, so verschwinden die Krystalle, und man erhält eine dichroitische, bei auffallendem Lichte braunroth, bei durchfallendem Lichte in dünner Schicht olivengrün, in dickerer Schicht granatroth erscheinende Lösung (s. u.). Die sauren Lösungen sind monochromatisch, braun.

Die Häminkrystalle können wohl nicht mit anderen Krystallen verwechselt werden; man überzeuge sich indess doch durch das Mikroskop, ehe man das Object mit Essigsäure erhitzt, dass in demselben Krystalle nicht vorhanden sind. Aus mit Indigo gefärbtem Zeuge werden (nach Brücke) durch Behandlung mit Essigsäure auch Krystalle erhalten. Diese sollen sich aber von den Häminkrystallen durch ihre blaue Farbe und abweichende Krystallform unterscheiden.

Der Zusatz von Kochsalz bei der Darstellung der Häminkrystalle ist nicht durchaus nothwendig, wenn das Blut nicht durch Auswaschen von seinen salzartigen Bestandtheilen befreit wurde, aber es ist doch rathsam, weil nie nachtheilig, denselben zu machen. Etwa sich zeigende farblose Kochsalzkrystalle sind leicht zu unterscheiden und durch Wasser zu entfernen.

Die Häminkrystalle geben, wie gesagt, ein specifisches Erkennungsmittel des Blutes ab. Glückt die Darstellung derselben, so kann man mit der grössten Bestimmtheit den fraglichen Fleck als einen Blutfleck ansprechen, auch wenn wegen Mangels an Substanz andere Reactionen mit demselben nicht angestellt werden können. Man muss die Häminkrystalle deshalb vor Allem zu erhalten suchen, wenn man nur über geringe Mengen von Substanz zu verfügen hat. Indessen gelingt

ihre Darstellung aus Blutflecken doch nicht in allen Fällen, so dass man aus dem Nichterhalten derselben nicht mit Bestimmtheit den Schluss ziehen darf, dass der fragliche Fleck kein Blutfleck sei. Ist das Blut einige Zeit mit verwesenden oder faulenden organischen Stoffen in Berührung gewesen und in Folge dessen gründlich zersetzt worden, so ist es nicht immer möglich, aus demselben die Krystalle darzustellen (Preyer [1]). Ebenso wenig gelingt die Darstellung der Krystalle, wenn das Blut Gegenständen anklebt, die mit dem Hämatin in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen, wie Eisenoxyd, wogegen das Alter frisch eingetrockneter Blutflecken für das Gelingen der Probe gleichgültig ist (Gorup-Besanez [2]).

Sind Häminkrystalle erhalten worden, so kann man durch folgende Reactionen das Vorhandensein von Blut weiter bestätigen.

Giebt man in ein Glasröhrchen etwa einen halben oder ganzen Cubikcentimeter ozonisirtes Terpentinöl [3]) und etwa ebensoviel Guajaktinctur, und fügt man dann ein wenig Blutsubstanz hinzu (getrocknetes Blut oder beflecktes Zeug, Abgeschabtes, oder Auszug), so kommt beim Schütteln eine hellblaue Färbung zum Vorschein, und die sich ausscheidende Tinctur ist tiefblau (Schönbein). Das Guajak zu der Tinctur muss aus dem Innern eines Stückes Harz genommen werden, und die Tinctur muss bis zur bräunlichgelben Färbung durch Weingeist verdünnt sein, sie darf nicht braun erscheinen. Stellen auf Zeug, von denen man Blutflecken durch kaltes Wasser möglichst entfernt hat, werden noch blau, wenn man sie mit ozonisirtem Terpentinöl und Guajaktinctur befeuchtet (van Deen). Die Reaction ist äusserst empfindlich, aber leider wird sie, ausser durch Blutkörperchen, durch andere Substanzen, z. B. durch Eisensalze, Nitrite hervorgebracht, die entweder unmittelbar (Ferrisalze) oder unter Vermittelung des Terpentinöls die Tinctur bläuen [4]). Vitali empfiehlt, auf folgende Weise zu operiren, um Täuschungen thunlichst auszuschliessen. Der zu untersuchende Fleck wird mit kohlensäurehaltigem Wasser oder, wenn er sehr alt ist, mit verdünntem, von Stickstoffsäuren freiem Alkali ausgezogen, der Auszug, wenn nöthig, filtrirt und zu einem Theile des Filtrats, eventuell nach Ansäuern mit Essigsäure, eine kleine Menge alkoholischer Guajakharzlösung gefügt. Färbt sich die dadurch milchig gewordene Flüssigkeit im Zeitraume von $^1/_4$ Stunde nicht blau, so sind oxydirende

---

[1]) Die Blutkrystalle. Jena 1871, S. 112 ff.

[2]) H. Schiff konnte aus einer Blutmasse, die einer vor 100 Jahren angelegten Florentiner Sammlung entnommen war, Teichmann'sche Krystalle darstellen, und Vitali gelang es sogar, solche zu erhalten aus dem Inhalte eines 260 Jahre alten Grabes.

[3]) Terpentinöl, welches längere Zeit in einem Glase mit nicht absolut dicht schliessendem Glasstöpsel und dem Sonnenlichte ausgesetzt aufbewahrt wurde, ist ozonisirt.

[4]) Ferriacetat soll sich nach einer gütigen Mittheilung von E. Schaer abnorm verhalten, wenn frei von anorganischem Ferrisalze weder die Tinctur noch das mit Wasser ausgefällte Harz derselben bläuen.

Agentien, welche das Resultat trüben könnten, nicht gegenwärtig. Man setzt jetzt einige Tropfen Terpentinöl zu und schüttelt um. Bei Gegenwart von Blutfarbstoff nimmt die milchige Flüssigkeit, je nach der vorhandenen Menge desselben, entweder sogleich oder in kurzer Zeit eine blaue Farbe an. Die Reaction wird durch Anwendung von gelinder Wärme empfindlicher, so empfindlich, dass sich Blut angeblich noch in der Verdünnung $1/_{100000000000}$!! nachweisen lässt. Die Reaction soll auch noch mit gefaultem, zwei Monate altem Blute gelingen. Die gänzliche Abwesenheit von Stickstoffsäuren in den zum Ausziehen der Blutflecken zu benutzenden Alkalien ist deshalb erforderlich, weil die geringste Menge derselben beim Ansäuern eine Bläuung des Guajakharzes hervorruft [1]).

Hat man aus den Flecken u. s. w. mit kaltem Wasser einen Auszug erhalten (s. o.), und erhitzt man denselben in einem Glasröhrchen, so verschwindet die röthliche oder bräunliche Färbung, er wird opalisirend, und es scheiden sich auch wohl grauweisse Flocken von geronnenem Eiweiss aus [2]). Setzt man dann einen oder einige Tropfen des Millon'schen Reagens hinzu [3]), und erwärmt man, so nehmen die Flocken eine mehr oder weniger rein ziegelrothe oder bräunlichrothe Farbe an. Gleich gefärbte Flocken treten auf, wenn man den Auszug ohne weiteres mit dem Reagens versetzt und erwärmt.

Salpetersäure scheidet aus dem Auszuge weissliche Flocken ab, welche beim Erhitzen in der Flüssigkeit eine mehr oder weniger rein gelbe Farbe annehmen.

Chlorwasser färbt den Auszug zuerst grünlich, bald tritt Entfärbung ein, und es entstehen, besonders beim Erwärmen, weisse Flocken.

Macht man den Auszug mit Ammoniak oder Kalilauge schwach alkalisch, fügt dann Gerbstofflösung (Lösung von Tannin, Gerbsäurelösung) und schliesslich Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu, so entsteht eine braune Fällung, welche aus einer Verbindung des Hämatins mit Gerbsäure besteht. Die geringsten Spuren von Blutfarbstoff lassen sich auf diese Weise noch leicht und vollständig abscheiden. Diese Gerbsäureverbindung eignet sich vorzüglich zur Darstellung von Häminkrystallen (Struve). Zu dem Ende reinigt man den Niederschlag, nachdem er sich vollständig (in einem spitz zu-

---

[1]) Statt des Terpentinöls ist vor einiger Zeit das Eucalyptusöl von Ladendorf empfohlen worden. Es soll zur Erkennung von Blut brauchbarer als jenes sein.

[2]) Verfügt man nur über sehr geringe Mengen von Flüssigkeit, so stelle man den Versuch (und auch die weiteren Versuche) in einem kleinen Uhrschälchen oder auf einem Objectgläschen an und beobachte die Erscheinungen mittelst der Lupe. Die Reagentien bringe man in angemessener Menge, mittelst eines dünnen Glasstäbchens, in die zu untersuchende Lösung.

[3]) Man erhält dies höchst empfindliche und charakteristische Reagens auf Proteïnstoffe durch Auflösen von Quecksilber in kalter, rother, rauchender Salpetersäure und Verdünnen der Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser.

gehenden Gläschen) abgesetzt hat — die Flüssigkeit muss farblos sein — durch Decantiren, bringt ihn dann auf ein Filter, lässt abtropfen, streicht den nunmehr breiigen Niederschlag auf ein Glastäfelchen und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur. Selbst geringe Mengen desselben geben, auf die oben beschriebene Weise mit Essigsäure behandelt, eine reichliche Anzahl der schönsten Häminkrystalle.

Nicht weniger empfindlich ist das folgende von Gunning und van Geuns empfohlene Verfahren. Fügt man zu dem Auszuge eine Lösung von essigsaurem Zink, so wird der in jener enthaltene Blutfarbstoff rasch und vollständig als Zinkverbindung, in Gestalt eines flockigen, röthlichen Niederschlages ausgefällt. Auch dieser Niederschlag eignet sich vortrefflich zur Darstellung von Häminkrystallen. Man behandelt ihn zu diesem Zwecke genau so wie den Gerbsäureniederschlag [1]).

Giebt man zu dem Auszuge einige Tropfen Essigsäure, und fügt man dann einen Tropfen Blutlaugensalzlösung hinzu, so entsteht eine weisse Trübung oder Fällung.

Die beim Erhitzen des Auszuges ausgeschiedenen Flocken von Eiweiss lösen sich auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge; Chlorwasser und Salpetersäure fällen aus dieser Lösung wiederum weisse Flocken. Bei nicht zu geringem Gehalte der Lösung an Blutfarbstoff erscheint dieselbe bei durchfallendem Lichte grünlich, bei reflectirtem Lichte röthlich, sie zeigt den Dichroismus einer alkalischen Hämatinlösung (s. o.).

Uebergiesst man den braunen, glänzenden Rückstand, welcher beim Verdampfen des fraglichen Auszuges in einem Porzellanschälchen bleibt, mit Chlorwasser, und verdampft man, so resultirt ein farbloser Rückstand, welcher, wenn nöthig, nach Zusatz von etwas Wasser durch Rhodankalium röthlich gefärbt wird (Eisen des Blutes). Auch blutbefleckte, mit Wasser ausgezogenes Leinen, mit Chlorwasser auf beschriebene Weise behandelt, giebt mit Rhodankalium die Reaction auf Eisen.

Gaben die Flecken u. s. w. an kaltes Wasser nichts ab, wie es der Fall, wenn versucht wurde, die Flecken durch kochendes Wasser zu entfernen (wodurch die Proteïnstoffe derselben in den geronnenen Zustand übergeführt werden), so behandelt man sie mit Wasser, dem ein wenig Natronlauge zugesetzt ist. Es resultirt eine Lösung, welche durch Salpetersäure, Salzsäure und Chlorwasser weiss gefällt wird, und

---

[1]) 50 ccm einer Lösung von 2 Tropfen Blut in 1000 ccm Wasser gaben auf Zusatz einer Lösung von essigsaurem Zink einen deutlichen Niederschlag, welcher bei der Behandlung mit Essigsäure Tausende von Häminkrystallen lieferte. Ebenso gab der aus 50 ccm derselben Blutlösung erhaltene Gerbsäureniederschlag zahlreiche Häminkrystalle. Auch durch eine concentrirte wässerige Lösung von Chloralhydrat wird der Blutfarbstoff vollständig niedergeschlagen, nach Ferry de Bellone [Journ. de Pharm. et de Chim. 17, p. 253 (1888)].

in welcher sich überhaupt die Proteïnsubstanzen durch die beschriebenen Reactionen nachweisen lassen. Man berücksichtige dabei, dass die Lösung alkalisch ist. Befinden sich die Flecken auf wollenem Zeuge, so darf man dem Wasser, das zum Ausziehen bestimmt ist, nur sehr wenig Natronlauge zugeben, weil Wolle von Natronlauge gelöst wird. Man kann dann auch ammoniakalisches Wasser anwenden, das auf Wolle nicht wirkt. Dass man die auf die eine oder andere Weise erhaltene alkalische Lösung auch zur Darstellung von Häminkrystallen benutzen kann, liegt auf der Hand. Zu dem Zwecke dampft man dieselbe entweder ein oder versetzt sie nach dem Ansäuern mit Gerbsäure oder mit essigsaurem Zink und verfährt mit dem Verdunstungsrückstande resp. dem Niederschlag, wie angegeben wurde.

Durch die Behandlung mit alkalischem Wasser verlieren die Flecken die Farbe nicht. Lässt man dann auf dieselben Salzsäure einwirken, so löst diese die färbende Substanz auf, und verdampft man die Lösung vorsichtig bis zur Trockne, so bleibt ein Rückstand, der durch Blutlaugensalz blau, durch Rhodankalium roth gefärbt wird (Morin).

Befinden sich Flecken auf gefärbten Zeugen, und lässt bei der Behandlung des Zeuges mit Wasser oder alkalischem Wasser die Farbe ab, so können begreiflich die Reactionen auf Proteïnstoffe, welche man in dem Auszuge hervorruft, undeutlich werden. Ebenso kann es sich mit dem Auszuge aus Erde u. s. w. verhalten.

Behandelt man Blutflecken mit heissem, schwefelsäurehaltigem Weingeiste, so entsteht eine braune Lösung, welche, durch Natronlauge alkalisch gemacht, den mehrfach erwähnten Dichroismus einer alkalischen Hämatinlösung zeigt, bei durchgehendem Lichte grün, bei auffallendem Lichte roth erscheint. Beim Eindunsten und Verkohlen des Auszuges bleibt eine durch Eisenoxyd roth gefärbte Asche, in deren Lösung in Salzsäure sich das Eisenoxyd durch die bekannten Reactionen nachweisen lässt.

Bluthaltiges Eisenoxyd (Rost etwa auf Waffen), welches meistens keine Häminkrystalle mehr liefert, giebt mit verdünnter Natronlauge eine Flüssigkeit, die Dichroismus zeigt und in dünnen Schichten gallengrün, in dicken roth erscheint (H. Rose). Da das Eisenoxyd mit dem Hämatin eine unlösliche Verbindung eingeht, so erwärme man längere Zeit mit der Natronlauge. Wasser wird nur selten die Lösung herbeiführen. — Beim Erhitzen trockener blutbefleckter Objecte in einem Glasröhrchen kommt der Geruch stickstoffhaltiger, verkohlender thierischer Substanzen zum Vorschein (Geruch nach brennenden Federn und Haaren). Selbstverständlich wird dieser Versuch nur angestellt, wenn das befleckte Object nicht schon an und für sich diesen Geruch giebt, wie es z. B. Wolle und Seide thun.

Verdampft man einen mit Wasser oder alkalischem Wasser erhaltenen Auszug aus einem blutbefleckten Objecte, nach Zusatz von

etwas reinem kohlensaurem Kalium, trocknet man den Rückstand bei 100° C. vollständig aus, und glüht und schmilzt man ihn, bedeckt mit etwas kohlensaurem Kalium, in einer Glasröhre [1]) mit Hülfe des Löthrohres oder des Gasgebläses anhaltend und stark, so entsteht in Folge des Gehaltes des Blutes an Stickstoff Cyankalium. Schneidet man, nach dem Erkalten, die Röhre über der geschmolzenen Masse ab und wirft die Masse mit dem Glase in eine Proberöhre in etwas Wasser, worin man einige Körnchen Eisenfeile gebracht hat, so bildet sich bei gelindem Erwärmen Ferrocyankalium (Kaliumeisencyanür, Blutlaugensalz). Die abfiltrirte Flüssigkeit, mit Salzsäure schwach angesäuert, färbt sich dann auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung grünlich oder bläulich und lässt allmählich einen Niederschlag von Berlinerblau fallen (Löwe, vergl. S. 27). Beflecktes Zeug kann man erhitzen, bis dasselbe so spröde geworden ist, dass es sich mit kohlensaurem Kalium mengen lässt, das Gemenge glühen etc. (Wiehr). Dass bei diesen Versuchen alle anderen stickstoffhaltigen Substanzen ausgeschlossen sein müssen, versteht sich von selbst. Auch sind stets Gegenversuche mit Stücken nicht befleckten Zeuges anzustellen.

Erhitzt man bluthaltigen Eisenrost mit Kalium oder Natrium in einem Glasröhrchen, behandelt die Schmelze mit Wasser und versetzt die wässerige Lösung mit der Lösung eines Eisenoxyduloxydsalzes (man nehme eine durch Stehen an der Luft theilweise oxydirte Lösung von Eisenvitriol), dann mit Salzsäure, so bildet sich allmählich ein Niederschlag von Berlinerblau. Blutfreier Eisenrost, auf dieselbe Weise behandelt, giebt ein negatives Resultat. Da Eisenrost stets Ammoniak enthält, so kann man begreiflich allein aus dem Auftreten von Ammoniak, beim Erhitzen desselben, keinen Schluss auf vorhandenes Blut ziehen.

Die mikroskopische Untersuchung der Blutflecken ist von beschränkter Anwendbarkeit. Sie führt nur dann zum Ziele, wenn die histiologischen Elemente, die Formelemente des Blutes, die Blutkörperchen, noch in dem Flecken unverändert enthalten sind oder wenigstens durch zweckentsprechende Behandlung des Fleckens wieder sichtbar gemacht werden können, was bei alten Flecken nur selten möglich ist [2]). Die mikroskopische Untersuchung erfordert selbstver-

---

[1]) Man nehme schwer schmelzbares Glas, wie man es für die Reductionsröhren zum Marsh'schen Versuche nöthig hat.

[2]) Einen sehr empfehlenswerthen Erlass, welcher sich auf die „Einsendung von Objecten für gerichtlich-mikroskopische Untersuchungen durch die Medicinalcomités" bezieht, hat unter dem 3. Mai 1880 das Königl. Bayerische Justizministerium veröffentlicht. Er möge hier eine Stelle finden:

Es ist von zuständiger sachverständiger Seite darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Einsendung der Untersuchungsgegenstände an die Medicinalcomités zum Zwecke gerichtlich-mikroskopischer Prüfung sehr oft verspätet erfolgt, und dass durch eine möglichst beschleunigte Zustellung der Untersuchungsobjecte an den Sachverständigen nicht nur die negativen Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen seltener, sondern auch diese negativen Ergebnisse selbst werthvoller werden würden.

ständlich eine genaue Bekanntschaft mit den Formelementen des Blutes, sowie eine gewisse Fertigkeit in der Handhabung des Mikroskops. Wer diese nicht besitzt, überlasse diesen Theil der Untersuchung einem Physiologen oder einem mit mikroskopischen Arbeiten hinreichend vertrauten Arzte. Ich nehme deshalb von einer ausführlichen Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der Blutflecken Abstand und beschränke mich auf einige allgemeine Andeutungen [1]).

Um die Formelemente eines Blutfleckens zur Wahrnehmung zu bringen, ist es erforderlich, denselben mit Lösungsmitteln zu behandeln.

Zu dem Zwecke legt man ein Splitterchen des Fleckens (eventuell die vom Blute durchdrungene Substanz oder das, was man von dieser abschabte oder abschnitt) auf ein gläsernes Objecttäfelchen, fügt einige Tropfen destillirten Wassers hinzu und beobachtet nun mittelst des Mikroskops, Anfangs bei schwacher Vergrösserung (80- bis 120fach), später bei stärkerer Vergrösserung (ungefähr 400fach) unausgesetzt und aufmerksam die Reaction, welche das Lösungsmittel auf das Ob-

---

Insbesondere wird hervorgehoben, dass bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen von blutverdächtigen Flecken an Messern, Geweben und dergleichen die Sicherheit des Untersuchungsergebnisses eine um so grössere ist, je frischer eine Blutspur zur Untersuchung kommt. Am ungünstigsten und meist negativ gestaltet sich die Untersuchung, wenn ältere Blutflecken auf metallischer Unterlage durch Rost verändert sind, weil der Blutfarbstoff und die Albuminate des Blutes mit dem Eisenoxyd Verbindungen eingehen, in welchen der Blutfarbstoff seine Löslichkeit im Wasser einbüsst, indem dadurch die mikro-chemische Untersuchung nicht nur erschwert, sondern auch die Feststellung des Thatbestandes in den meisten Fällen geradezu unmöglich gemacht wird. Ebendasselbe geschieht dann, wenn Blut auf Geweben längere Zeit eingetrocknet ist.

Es ergiebt sich hieraus, dass die mühevollen und sehr zeitraubenden Untersuchungen auf Blutflecken in der Mehrzahl der Fälle deshalb ein negatives Resultat haben, weil die Untersuchungsobjecte viel zu spät, häufig erst nach Monaten, in die Hände des Sachverständigen gelangen.

Andererseits liegt es auf der Hand, dass bei möglichst frischer Untersuchung auch negative Ergebnisse eine viel maassgebendere Verwerthung gestatten, als wenn das negative Ergebniss als Folge chemischer Veränderungen an den veralteten Flecken von vornherein zu erwarten ist.

Das Vorstehende gilt auch für den Nachweis von anderweitigen Flecken, Eiterzellen und sonstigen Formelementen.

Das unterfertigte Königl. Staatsministerium sieht sich demgemäss veranlasst, alle zur Anregung gerichtlich-chemischer und mikroskopischer Untersuchungen zuständigen Beamten und Behörden auf die Wichtigkeit der vorerörterten Gesichtspunkte hinzuweisen und denselben dringlichst anzuempfehlen, dass in allen Fällen, in welchen es sich um den Nachweis von Blut und ähnlichen Dingen handelt, die Untersuchungsobjecte mit möglichster Beschleunigung an die betreffenden Medicinalcomités eingesendet werden, und dass nach Thunlichkeit zugleich angegeben werde, zu welcher Zeit die zu untersuchenden Flecken muthmaasslich entstanden sind.

[1]) Sehr ausführlich ist dieser Gegenstand in dem vortrefflichen Werkchen: „Anleitung zur Untersuchung verdächtiger Flecke für Aerzte und Juristen“, deutsche Ausgabe, nach der vom Medicinal-Departement des Ministerii des Innern zu St. Petersburg im Jahre 1870 veranstalteten russischen Ausgabe, St. Petersburg 1871, behandelt worden.

ject ausübt. Besteht dasselbe aus Blut, so quillt es, je nach seiner Beschaffenheit (seinem Alter, seiner Dichtigkeit u. a. m.), mehr oder weniger rasch und bedeutend auf. Dabei wird das Präparat lockerer, durchsichtiger und blasser und färbt das Wasser röthlich bis roth. Beim Beginn des Durchsichtigwerdens bemerkt man, dass die Substanz des Objectes, welches nunmehr den Anblick eines Netzwerkes darbietet, aus zahlreichen, kleinen, zusammengedrängten, vielfach in einander geschobenen, rundlichen Elementen besteht, welche die meistens mannigfach und in verschiedenem Grade veränderten rothen Blutkörperchen darstellen. Ausser diesen nimmt man in dem Netzwerke eine verhältnissmässig geringe Anzahl grösserer, fein granulöser, ziemlich scharf contourirter, rundlicher Gebilde wahr, welche aus den farblosen oder weissen Blutkörperchen bestehen. Wirkt das Wasser längere Zeit ein, so werden sowohl die rothen, als auch die weissen Blutkörperchen zerstört, und es entsteht eine Lösung, in welcher faserige, unregelmässig geformte Theilchen, die aus dem geronnenen Blutfaserstoff, Fibrin, bestehen, sich erkennen lassen, histiologische Elemente jedoch nicht mehr nachgewiesen werden können. Vor der Auflösung verblassen die Contouren der Blutkörperchen mehr und mehr, und zuletzt werden die Körperchen so blass, dass man sie nur noch bei starker Vergrösserung, und wenn man das Gesichtsfeld beschattet, wahrnehmen kann.

Die weissen Blutkörperchen widerstehen der Einwirkung des Wassers länger als die rothen. Oft findet man dieselben noch vollkommen unverändert, wenn die rothen Blutkörperchen schon vollständig in Folge der Einwirkung des Wassers verschwunden sind.

Fig. 3 auf Tafel I stellt ein Körnchen trockenen menschlichen Blutes bei 320facher Vergrösserung dar, welches in Wasser gebracht und in Auflösung begriffen ist. Man sieht das charakteristische Netzwerk und die fein granulösen farblosen Blutkörperchen. Rechts, unten, ist der Auflösungsprocess am weitesten vorgeschritten, das Netzwerk ist verschwunden.

Fig. 4 auf Tafel I stellt dasselbe wie Fig. 3 dar, nur ist die Auflösung eine fast vollständige. An Stelle des Netzwerkes ist eine ausserordentlich feine, aus Pünktchen bestehende Substanz — aus den Residuis der rothen Blutkörperchen bestehend — getreten, in welcher jedoch die weissen Blutkörperchen noch deutlich zu erkennen sind [1]. Vergrösserung 320 fach.

Wenn man den Blutfleck mit solchen Flüssigkeiten behandelt, welche nicht, wie das Wasser, zersetzend auf die histiologischen Elemente des Blutes einwirken, so gelingt es häufig, vorausgesetzt, dass der Fleck noch frisch ist, dieselben mit grösserer Deutlichkeit zur Wahr-

[1]) Beide Figuren sind der oben erwähnten „Anleitung zur Untersuchung verdächtiger Flecke“ entlehnt.

nehmung zu bringen. Am besten eignen sich hierzu Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung sich derjenigen des Blutserums am meisten nähert. Schultze hat vorgeschlagen, sich eine solche Flüssigkeit aus Amniosflüssigkeit (Fruchtwasser) durch Zusatz von so viel Jodtinctur, dass eine weingelbe Farbe entsteht, darzustellen. Vortrefflich eignet sich auch eine Lösung von 30 g Eiweiss, 40 g Kochsalz in 270 g Wasser; auch eine wässerige Lösung von $^1/_2$ Proc. Kochsalz oder von 4 bis 6 Proc. Glaubersalz leistet gute Dienste. Landois empfiehlt zu dem Zwecke namentlich die Pacini'sche Flüssigkeit, eine wasserhelle Lösung von 2 g Quecksilberchlorid, 4 g Chlornatrium und 26 g Glycerin in 226 g Wasser, die man vor der Anwendung mit 2 Thln. Wasser verdünnt. Nach Virchow behandelt man die aufgetrockneten Flecken mit concentrirter, nach Malinin mit 30 procentiger Kalilauge; auch schwefelsäurehaltiges Glycerin oder anhaltende Behandlung mit Wasser, unter Durchleiten eines Stromes Kohlensäure (s. o.), sollen häufig gute Dienste leisten. Weicht man den Flecken ohne Reiben mit der einen oder anderen dieser Flüssigkeiten auf, so treten nicht selten die Charaktere der Formelemente und des Fibrins auf das Deutlichste hervor. Im Falle die Blutkörperchen in der Flüssigkeit bereits sehr blass geworden oder gar nur noch als Stroma vorhanden sein sollten, macht ein Zusatz einer weingelben wässerigen Jodjodkaliumlösung zum mikroskopischen Präparate dieselben mitunter um vieles deutlicher. Durch Aufweichen mittelst concentrirter Weinsäurelösung treten die weissen Zellen besonders scharf hervor.

Fig. 1 auf Tafel I liefert ein Bild von normalen menschlichen Blutkörperchen aus geschlagenem (fibrinfreiem) Aderlassblut bei ungefähr 400 maliger Vergrösserung. Die rothen Blutkörperchen erscheinen theils einzeln, theils zu geldrollenartigen Gebilden vereinigt. Die einzelnen liegen theils auf ihren flachen Seiten, theils auf dem Rande; im ersteren Falle erscheinen sie als kreisrunde Scheiben mit scharfen Contouren; die ovalen Körperchen sind solche, die im Rollen begriffen, ihre Fläche schräg nach oben und unten kehren; kehren sie den Rand nach oben, so stellen sie längliche, schwach bisquitförmige Stäbchen dar. Die Geldrollen erscheinen daher aus solchen Stäbchen zusammengesetzt; steht eine solche Rolle aufwärts, so sieht man nur die obere Fläche des obersten Blutkörperchens, die Ränder und Schatten sind aber wegen der darunter liegenden dunkler und markirter. Je mehr Zellen über einander liegen, desto intensiver erscheinen sie gefärbt. Zwischen den rothen Blutkörperchen sind hier und da einzelne farblose Zellen als runde, blasse, auf der Oberfläche mattgranulöse Körperchen sichtbar; dieses sind die weissen Blutkörperchen.

Fig. 2 auf Tafel 1 soll die Veränderungen darstellen, welche die Blutkörperchen beim Verdunsten der Flüssigkeit, in welcher sie suspendirt sind, zeigen. Die Volumverminderung, welche die Folge des bei dem Eintrocknen stattfindenden Wasserverlustes ist, documentirt

sich am häufigsten in einer sägeartigen Kerbung des Randcontours, die Blutkörperchen erscheinen in diesem Falle wie angeätzt. Erreicht die Kerbung eine gewisse Tiefe, so erhalten dieselben ein sternförmiges oder „stechapfelförmiges“ Ansehen. Oft aber tritt durch Schrumpfung eine solche Faltung der Hüllmembran über die ganze Oberfläche ein, dass die Blutkörperchen wie aus Körnchen zusammengesetzt erscheinen. In diesem Falle gewähren sie das Bild von Himbeeren. Trocknen die Blutkörperchen sehr schnell ein, so erscheinen sie in Form scharf contourirter Ringe, wie am unteren rechten Rande der Figur. Vergrösserung etwa 400 malig [1]).

Ein sicheres Urtheil darüber abzugeben, ob Blutflecken von Menschenblut oder Thierblut herrühren, wird jeder Chemiker ablehnen. Die Blutkörperchen des menschlichen Blutes sind die grössten, die vom Rinde sind etwa $^3/_4$, die vom Schafe etwa $^1/_2$ so gross als die vom Menschen [2]). Die Gestalt der Blutkörperchen des Menschenblutes und des Blutes der Säugethiere — mit Ausnahme der Familie Cameli — ist eine rundliche, platt gedrückte. Die Blutkörperchen der Vögel und der meisten Fische sind elliptisch und flach.

Wer sich im Besitze eines Spectralapparates befindet, kann endlich unter Umständen das Vorhandensein von in Wasser löslicher Blutsubstanz auch spectralanalytisch nachweisen.

Gefärbte Stoffe haben bekanntlich die Eigenschaft, gewisse gefärbte Strahlen des weissen Sonnenlichtes zu absorbiren, ein und dieselben für ein und dieselbe Substanz. Bringt man eine concentrirte wässerige, unter Luftzutritt bereitete Lösung des Hämoglobins, d. i. des in dem Blute enthaltenen Farbstoffes, oder eine concentrirte Lösung von Blut in Wasser, vor den Spalt eines Spectralapparates, und lässt man durch die Lösung einen mittelst eines Heliostaten reflectirten Strahl directen Sonnenlichtes hindurchfallen, oder beleuchtet man die Lösung möglichst intensiv mittelst einer Gas- oder Petroleumlampe, so zeigt sich, dass das ganze Spectrum mit Ausnahme des zwischen den Fraunhofer'schen Linien *A* und *B* des Sonnenspectrums liegenden Theiles (Roth und Orange) ausgelöscht ist (vergl. die dem Lehrbuch der Physiologie des Menschen von L. Landois, 9. Aufl., entnommene Fig. 23). Wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so findet zunächst Aufhellung des Spectrums bis zur Linie *D* im Gelb statt, bei weiterer Verdünnung hellt sich auch der zwischen den Linien *EF* im Grünen liegende Theil des Spectrums auf, und endlich, bei noch weiterer Verdünnung, erscheint das ganze Spectrum bis zum Violett. In diesem kann man nun aber zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* in der grünen

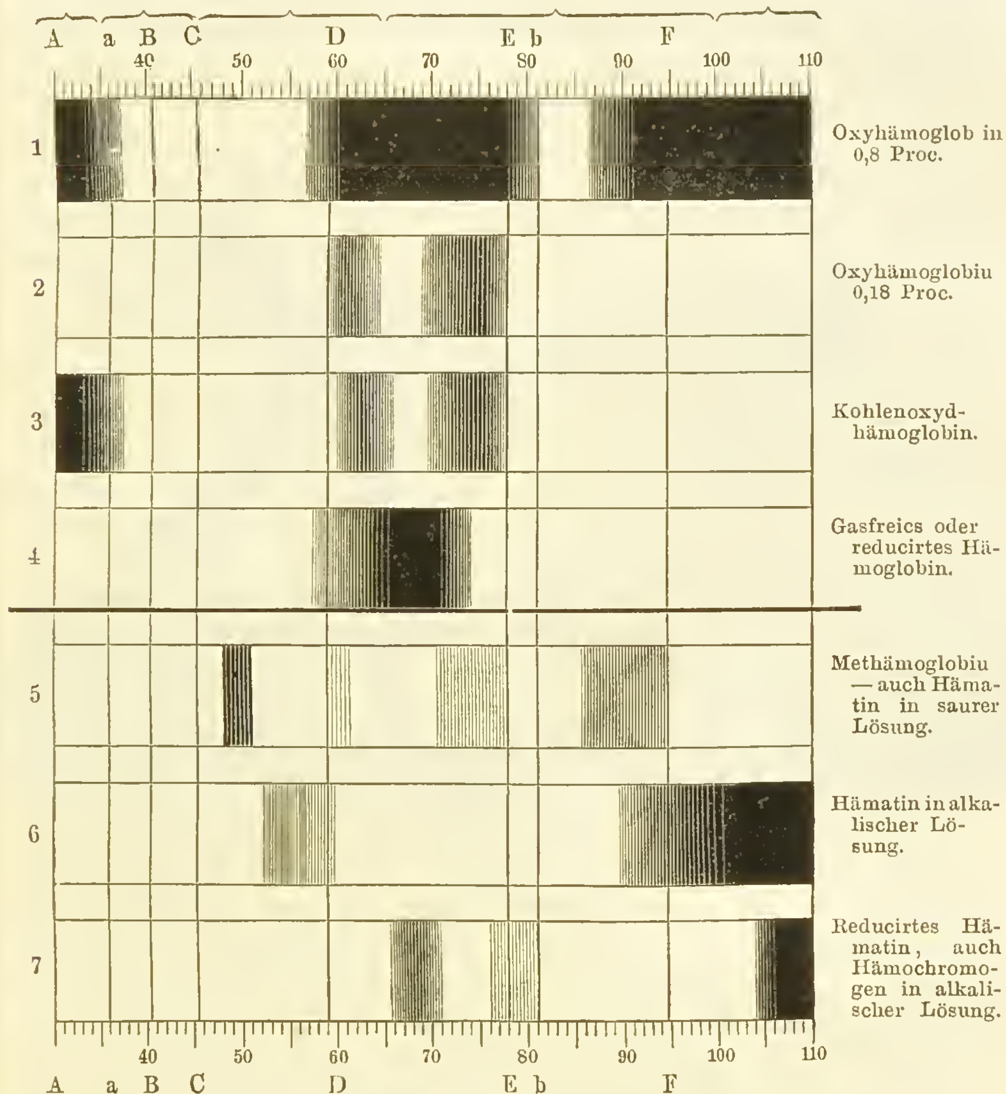
---

[1]) Fig. 1 und 2 und Beschreibung nach Funke's Atlas der physiologischen Chemie, 2. Aufl.

[2]) Vergl. Carl Schmidt: Die Diagnostik verdächtiger Flecke in Criminalfällen. Mitau und Leipzig 1848; auch Erdmann, Journ. f. prakt. Chem., Bd. 85, S. 1.

und gelben Zone zwei dunkle, durch einen hellen Zwischenraum von einander getrennte Streifen (Absorptionsstreifen, Absorptions- oder Spectralbänder genannt) wahrnehmen, welche durch die Anwesenheit des Blutes bedingt sind und das Spectrum des Blutfarbstoffes, des Hämoglobins, charakterisiren. Der der Linie *D* am nächsten liegende Streifen ist schmaler und schärfer begrenzt, als der näher an der Linie

Fig. 23.



Die verschiedenen Absorptionsspectra des Blutfarbstoffes. — In allen Spectren sind die Fraunhofer'schen Linien und ein Maassstab (Scala) nach mm eingezeichnet.

E im Grün gelegene. Gewiss ein interessantes Verhalten des Hämoglobins, auf welches Hoppe-Seyler zuerst aufmerksam gemacht hat! Man darf nun annehmen, dass die erwähnten Absorptionsstreifen nicht dem Hämoglobin an sich, sondern einer Verbindung des Hämoglobins mit Sauerstoff, dem Oxyhämoglobin, zukommen. Das Hämoglobin besitzt nämlich die Fähigkeit, sich schon beim Schütteln seiner Lösung

mit Sauerstoff mit diesem zu einer sehr locker zusammengesetzten Verbindung zu vereinigen. Jede unter Zutritt der Luft bereitete oder mit Luft geschüttelte Lösung des Hämoglobins oder des Blutes enthält demnach Oxyhämoglobin. Die Streifen, welche die Gegenwart des Oxyhämoglobins charakterisiren, treten am deutlichsten in Lösungen von 1 cm Dicke und bei einem Gehalte der Lösung von 1 pro Mille an Hämoglobin auf, sind aber auch noch bei einem Gehalte von 0,1 pro Mille sichtbar. Verdünnt man solche Lösungen stärker, so verschwindet allmählich zunächst der Absorptionsstreifen bei E, schliesslich auch der bei D (Gorup-Besanez). Fig. 23, 2 giebt die Lage und Breite der Streifen in einer 0,18 procentigen Lösung an.

Lässt man auf eine Lösung von Oxyhämoglobin stark reducirende Agentien einwirken, fügt man z. B. zu einer solchen einige Tropfen einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten wässerigen Lösung von Weinsäure und Eisenvitriol, oder von farblosem Schwefelammonium, so wird das Oxyhämoglobin reducirt, in sauerstofffreies, sogenanntes reducirtes Hämoglobin verwandelt, wobei die scharlachrothe Färbung der Lösung in eine mehr weinviolettrothe übergeht (Stokes). Diese Reduction des Oxyhämoglobins findet auch bei dem Stehen seiner Lösung in verschlossenen Gefässen statt. Beobachtet man Lösungen von Oxyhämoglobin während ihrer Reduction mittelst des Spectralapparates, so bemerkt man, dass allmählich die beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins verschwinden, und dass an Stelle des früheren hellen Zwischenraumes ein breiter diffuser Absorptionsstreifen tritt. Zugleich wird die Lichtabsorption im Blau schwächer (Fig. 23, 4). Schüttelt man letztere Lösung mit Luft oder mit Sauerstoff, so verschwindet dieser Streifen wieder, und es treten von Neuem die beiden Absorptionsstreifen auf, welche das Oxyhämoglobinspectrum charakterisiren.

Versetzt man eine Lösung von Oxyhämoglobin oder von reducirtem Hämoglobin mit oxydirenden Substanzen, am besten mit einer Lösung von Jodkalium oder Ferridcyankalium, so erhält man eine Lösung von Methämoglobin, einer Verbindung, die mehr Sauerstoff als das Oxyhämoglobin enthält (Hoppe-Seyler[1]). Die Lösung zeigt, ähnlich dem Hämatin in saurer Lösung, vier Absorptionsstreifen (Fig. 23, 5).

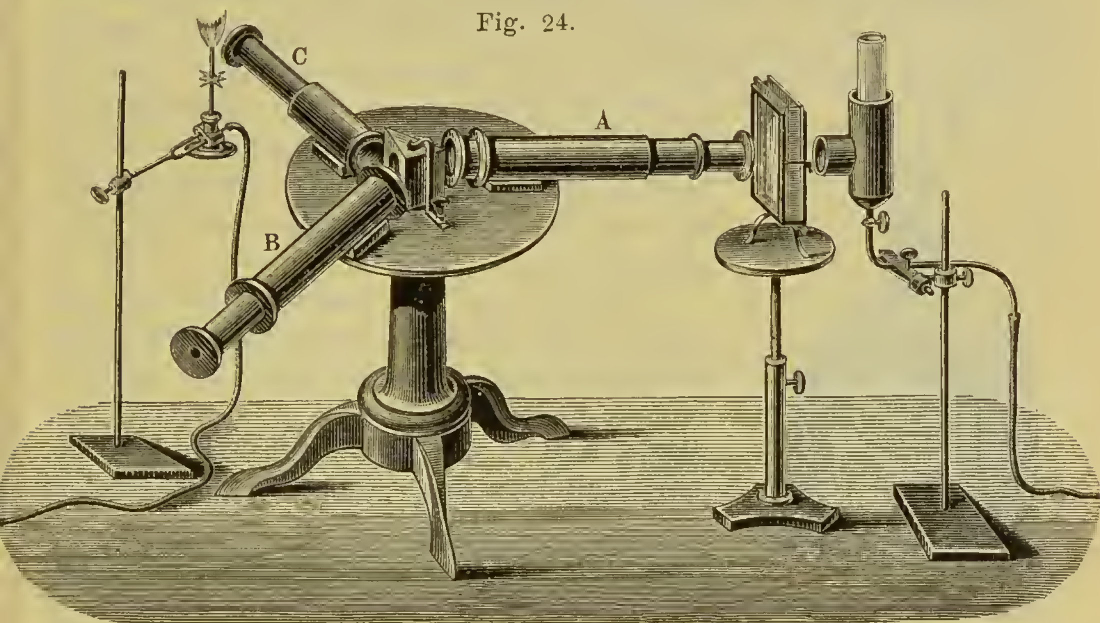
Fügt man zu einer nicht zu verdünnten Hämoglobinlösung etwas Essigsäure, so verschwinden die beiden Streifen, und es färbt sich die Lösung mahagonibraun, indem Hämatin in saurer Lösung entsteht, kenntlich an vier Absorptionsstreifen im Gelb und Grün (Fig. 23, 5). Uebersättigt man diese Lösung mit Ammoniak, so bildet sich Hämatin in alkalischer Lösung, einen Absorptionsstreifen an der Grenze von Roth und Gelb bewirkend (Fig. 23, 6). Ein Zusatz von reduciren-

[1]) Nach neueren Arbeiten, u. A. von J. G. Otto, sollen Oxyhämoglobin und Methämoglobin gleichviel Sauerstoff enthalten.

den Agentien bringt diesen Streifen zum Verlöschen und ruft zwei breite Streifen im Gelb hervor, herrührend von dem somit entstandenen reducirten Hämatin (Hämochromogen) (Fig. 23, 7). Nach Hoppe-Seyler treten die Hämatinstreifen noch deutlich in einer Lösung von 1 g Hämatin in 6667 ccm Lösungsmittel bei 1 cm Dicke der Flüssigkeitsschicht auf.

Handelt es sich nun darum, muthmaasslich aus Blut entstandene Flecken spectroskopisch zu untersuchen, so behandelt man dieselben mit Wasser, bringt die erforderlichenfalls durch Absetzen oder Filtriren geklärte Lösung in einem Gefässe mit planparallelen Wänden vor den Spalt des Spectralapparates, beleuchtet die Lösung durch eine Petroleum- oder Gaslampe oder durch Sonnenlicht (s. o.), und be-

Fig. 24.



trachtet sodann das in dem Apparate gebildete Spectrum, sowie die über demselben befindliche Scala. Zu der Prüfung ist in den meisten Fällen das kleine Steinheil'sche, in den Laboratorien gebräuchliche Spectroskop tauglich. Wie der Versuch angestellt wird, ergiebt sich aus Fig. 24 [1]).

[1]) Vortrefflich eignet sich zur spectroskopischen Untersuchung des Blutes das kleine von W. Vogel construirte „Taschenspectroskop“ oder „Universalspectroskop“, welches mit allem Zubehör u. A. bei dem Optiker Krüss in Hamburg zu haben ist. Das mit zwei Prismen versehene Spectroskop gestattet zwei Spectren, eins über dem anderen, gleichzeitig zu besichtigen und somit die Vergleichung der zu untersuchenden, aus dem fraglichen Object erhaltenen Flüssigkeiten mit den entsprechenden aus Blut. Der Apparat ist von Vogel in dessen Buche: „Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe“, Nördlingen 1877, sowie auch in Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. XVII, 187 beschrieben worden. Uebrigens liegt jedem bezogenen Exemplare eine genaue Beschreibung des Apparates mit Angabe seiner Handhabung bei.

Auf der Mitte der kreisförmigen Eisenplatte ist ein Prisma befestigt, dessen brechende Flächen gewöhnlich Kreisflächen bilden. Dieselbe Platte trägt auch die drei Röhren *A*, *B*, *C*. *B* ist das astronomische Beobachtungsfernrohr. Das Rohr *A* ist ein Fernrohr, welches statt des Oculars einen zum Einlassen des Lichtes bestimmten senkrechten Spalt besitzt; das Rohr *C* trägt die photographische Abbildung einer Millimeterscala, welche auf einer Glasplatte in der *Camera obscura* in verkleinertem Maassstabe hergestellt ist. Sie ist bis auf den schmalen Streifen, auf welchem sich die Theilstriche und die Zahlen befinden, mit Stanniol gedeckt. Diese Scala wird durch eine dicht dahinter aufgestellte Petroleum- oder Gasflamme erleuchtet.

Die Achsen der Röhren *B* und *C* gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Achse von *A* geht auf die Mitte der anderen Prismenfläche. In Folge dieser Stellung erscheinen die Spectren, welche durch Brechung entstehen, wenn das gefärbte Licht durch *A* kommt, und das durch Reflexion sich bildende Spiegelbild der in *C* befindlichen Scala an ein und demselben Orte, so dass die Absorptionsstreifen auf der Scala abgelesen werden können.

Fig. 25.



In dem auf dem Stativ dicht vor dem Spalte des Fernrohres *A* stehenden Glaskästchen mit planparallelen Wandungen (dem Hoppe-Seyler'schen Hämatinometer), deren Abstand zweckmässig 1 cm beträgt, befindet sich die Blutlösung und hinter dieser eine Petroleumlampe oder Gaslampe. Statt des Hämatinometers kann man nach dem Vorschlage von Gorup-Besanez auch ein Fläschchen mit planparallelen Wänden anwenden, wie ein solches in Fig. 25 in natürlicher Grösse dargestellt ist. Das Fläschchen fasst nur 3 ccm Flüssigkeit. Sehr geringe Mengen von Flüssigkeit bringt man in einem engen Glasröhrchen der Länge nach vor den besonders eng gestellten Spalt des Spectroskopes.

Ist in der Flüssigkeit Blut enthalten, so erscheinen, bei passendem Gehalt derselben an Blutfarbstoff, in dem Spectrum die beiden für die Gegenwart des Oxyhämoglobins charakteristischen Streifen. Lassen sich dieselben nicht erkennen, so prüft man die Flüssigkeit in dickerer Schicht spectroskopisch, indem man sie zu diesem Zwecke in einer weiten Probirröhre vor den Spalt des Apparates bringt. Gelingt es, die charakteristischen Streifen wahrzunehmen, so ist die Gegenwart von Blut bewiesen.

Zur weiteren Bestätigung dessen giebt man zu der die beiden Absorptionsstreifen zeigenden Flüssigkeit einige Tropfen einer ammoniakalischen Lösung von Eisenvitriol und Weinsäure oder von farblosem Schwefelammonium, wodurch die beiden Streifen verschwinden

und das für die Gegenwart von reducirtem Hämoglobin charakteristische breite Band auftritt, welches durch Schütteln der Flüssigkeit mit Luft wieder in die beiden Oxyhämoglobinstreifen übergeht. Erhält man von vornherein das Reductionsband, dann enthält die aus den Flecken dargestellte Lösung reducirtes Hämoglobin. In diesem Falle kann man durch Schütteln mit Luft die beiden Oxyhämoglobinstreifen hervorrufen.

Wenn auch Lösungen von Carmin in Alkalien ähnliche Absorptionsstreifen wie Oxyhämoglobinlösungen geben, so wird dadurch der Werth der Methode doch nicht beeinträchtigt, da jene Absorptionsstreifen eine andere Lage im Spectrum haben, als die des Oxyhämoglobins. Ausserdem kennen wir bislang keine rothe Flüssigkeit, welche bei Entziehung und Zufuhr von Sauerstoff dieselben Erscheinungem im Spectroskop zeigt, wie Blut [1]).

Giebt man zu der die Oxyhämoglobinstreifen zeigenden Lösung einige Tropfen concentrirter Essigsäure, so wird das Hämoglobin in Hämatin umgewandelt, und die Lösung zeigt dann die für saure Hämatinlösungen charakteristischen Absorptionsstreifen, vorausgesetzt, dass sie in hinreichend dicker Schicht angewandt wird. Durch Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge zu der sauren Hämatinlösung bis zur alkalischen Reaction treten die in Fig. 23, 6 dargestellten, für das Spectrum des Hämatins in alkalischer Lösung charakteristischen Streifen auf. Statt die saure Lösung des Hämatins direct vor den Spectralapparat zu bringen, empfiehlt Gorup-Besanez, ihr durch tüchtiges Schütteln mit Aether in einem Stöpselcylinder das Hämatin zu entziehen und die von der wässerigen Lösung getrennte ätherische Lösung, welche charakteristisch bräunlichroth gefärbt erscheint, zur Prüfung im Hämatinometer oder Probirröhrchen anzuwenden. Es gelingt so oft, aus verdünnten wässerigen Hämatinlösungen, welche die Absorptionsstreifen nicht erkennen lassen, verhältnissmässig concentrirte ätherische Lösungen darzustellen, welche die charakteristischen Streifen zeigen.

Der Nachweis des Blutfarbstoffes mittelst des Spectralapparates ist, obgleich von hohem wissenschaftlichen Interesse, für die Praxis dennoch, wie schon gesagt, nur von eingeschränkter Anwendbarkeit. Meistens werden nur so geringe Blutmengen vorliegen, dass es nicht möglich sein wird, aus ihnen Flüssigkeiten, welche die für Blutfarb-

---

[1]) Reichardt hat bei Gelegenheit einer Untersuchung von Zeug, welches mit Indigcarmin gefärbt war, zuerst beobachtet, dass eine alkalische Lösung von Purpurinschwefelsäure die für Hämatin in saurer Lösung charakteristischen Absorptionsbänder giebt. Nach Vogel kann man jedoch das Spectroskop trotzdem zum Nachweis von Blut auf mit Indigcarmin gefärbten Zeugen benutzen, da beim Kochen mit Kalilauge die Purpurinschwefelsäure, nicht aber das Hämoglobin zerstört wird, so dass danach nur das für „Hämatin in alkalischer Lösung“ charakteristische Spectrum auftritt.

stoff charakteristischen Absorptionsstreifen zeigen, zu erhalten. Dazu kommt, dass alte Blutflecken Lösungen liefern, welche die Oxyhämoglobinstreifen entweder gar nicht oder nur sehr undeutlich zeigen. Ich konnte aus bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknetem Hühnerblute, welches etwa ein Jahr in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt war, keine Lösung erhalten, welche mittelst des Spectralapparates die Hämoglobinstreifen erkennen liess, während sich aus einer minimalen Menge desselben mit der grössten Leichtigkeit Tausende von Häminkrystallen darstellen liessen. Auch Gorup-Besanez giebt an, dass Lösungen von nur einige Wochen alten Flecken die Oxyhämoglobinstreifen nicht mehr zeigen. Gekochtes, nicht lösliches, chemisch zersetztes Blut kann selbstverständlich die Absorptionsstreifen ebenfalls nicht mehr geben, gefrorenes und wieder aufgethautes Blut giebt dieselben. Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass, wenn man die spectralanalytischen Versuche anstellen will, sie die ersten sind, welche angestellt werden; nach denselben kann man die Lösungen zur Bildung von Häminkrystallen u. s. w. benutzen.

Ganz vortrefflich eignet sich das Spectroskop zum Nachweis von Kohlenoxyd im Blute bei Vergiftungen mit dem Gase. Das Kohlenoxyd geht nämlich mit dem Hämoglobin eine Verbindung ein, Kohlenoxydhämoglobin genannt, welche weit beständiger als die des Blutfarbstoffes mit Sauerstoff ist, kirschroth, nicht dichroitisch erscheint und im Spectrum zwei dem Oxyhämoglobin sehr ähnliche, nur etwas näher an einander und zum Violett hin liegende Absorptionsstreifen zeigt. Sie sind in Fig. 23, 3 dargestellt. Leicht erkennt man das Kohlenoxydhämoglobin jedoch daran, dass reducirende Substanzen (Schwefelammonium u. s. w., s. o.), welche auf das Oxyhämoglobin einwirken, d. h. die für diese Verbindung charakteristischen Streifen auslöschen, auf das Kohlenoxydhämoglobin ohne Wirkung sind, dieses nicht in „reducirtes“ verwandeln (Hoppe-Seyler). Ein ferneres gutes Erkennungsmittel des Kohlenoxydhämoglobins gegenüber dem Oxyhämoglobin besteht in der Natronprobe [1]). Eine zehnprocentige Aetznatronlösung zu einer Lösung von jenem hinzugefügt, erzeugt nach kurzem Erwärmen eine zinnoberrothe Färbung, während unter denselben Bedingungen eine Lösung von Oxyhämoglobin eine schwarzbraungrünliche Färbung annimmt. Die spectralanalytische Untersuchung und die Natronprobe lassen sogar noch $^1/_{10}$ Proc. Kohlenoxydhämoglobin im Oxyhämoglobin erkennen. Wegen seiner grösseren Beständigkeit widersteht das Kohlenoxydhämoglobin äusseren Einflüssen, so auch der Fäulniss, weit länger als Oxyhämoglobin [2]).

---

[1]) Man wende keinen zu grossen Ueberschuss des Reductionsmittels an, weil dadurch Zersetzungen des Hämoglobins herbeigeführt werden und dann die Streifen, welche die Gegenwart von „reducirtem Hämatin“ charakterisiren, im Spectrum erscheinen.

[2]) L. Landois konnte in dem Blute einer an Kohlenoxydvergiftung gestorbenen Frau, welches in stinkendste Fäulniss übergegangen war, aber trotzdem seine kirsch-

Endlich kann das Spectroskop zum Nachweise von Blausäure im Blute benutzt werden. Es vereinigt sich nämlich der Cyanwasserstoff mit dem Methämoglobin zu einer rothen Verbindung — Cyanmethämoglobin —, welche im Blute von mit Blausäure Vergifteten enthalten ist und sich vom Oxyhämoglobin und dessen Modificationen, soweit diese roth gefärbt sind, dadurch unterscheidet, dass sie im Spectroskop weder das Spectrum des Oxyhämoglobins, noch dasjenige des alkalischen, rothen Methämoglobins, noch sonst ein charakteristisches Absorptionsband zeigt. Diesem Cyanmethämoglobin verdankt das Blut nach Blausäurevergiftung an den Stellen, wo (wie z. B. in den Magenwandungen und in den Leichenflecken) Gelegenheit zur Entstehung von Methämoglobin ist, seine auffallend hellrothe Farbe. Da sich nun der normale Blutfarbstoff, das Oxyhämoglobin, ausserordentlich leicht in Methämoglobin umwandeln lässt, so kann Blausäure sowohl im Blute wie auch mittelst Blut folgendermaassen nachgewiesen werden.

Um Blausäure im Blute nachzuweisen, verdünnt man nach R. Kobert[1]) 1 ccm davon mit 99 ccm destillirtem Wasser und setzt

---

rothe Farbe bewahrt hatte, durch das Spectroskop und die Natronprobe noch ganz bestimmt, nach Verlauf von 18 Monaten, das Kohlenoxyd erkennen. Ja selbst nach zwei Jahren hat man auf dem angegebenen Wege das Kohlenoxyd in einem Blute noch nachweisen können, welches in einer gefüllten und verschlossenen Flasche, zur Verhütung der Fäulniss, aufbewahrt war.

Eine vortreffliche grössere Arbeit über den oben beregten Gegenstand hat A. Jäderholm veröffentlicht. Sie führt den Titel: „Die gerichtlich-medicinische Diagnose der Kohlenoxydvergiftung“ und ist als deutsche Originalausgabe 1876 im Verlage von J. Springer erschienen. Denselben Gegenstand hat J. v. Fodor in ausführlicher Weise in einer Abhandlung: „Das Kohlenoxyd in seinen Beziehungen zur Gesundheit“ behandelt, welche in der deutschen Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege, Bd. 12, S. 377 erschienen ist.

Begreiflich lässt sich auch umgekehrt Kohlenoxyd in Luft mittelst Blut nachweisen, worauf zuerst Vogel aufmerksam gemacht hat; ja dieser Nachweis ist sogar, was Sicherheit und Einfachheit anbelangt, allen anderen Methoden vorzuziehen. Man verfährt dazu in der Weise, dass man eine mit Wasser gefüllte Flasche in dem das Gas enthaltenden Zimmer entleert, 2 bis 3 ccm eines sehr stark mit Wasser verdünnten Blutes, welches eben nur noch einen Stich ins Rothe, dabei aber die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins im Spectroskope bei Reagensglasdicke noch deutlich zeigt, zusetzt und einige Minuten schüttelt. Bei Kohlenoxydgehalt der Luft tritt sofort eine Farbenänderung in Rosa ein, und auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium verschwinden die beiden Absorptionsstreifen nicht, während dieselben bekanntlich in kohlenoxydfreiem Blute bei dieser Reaction durch ein breites, verwaschenes Band (Fig. 23, 4) ersetzt werden. Auf diese Weise lassen sich nach Vogel's Angabe noch deutlich 0,25 Proc. Kohlenoxyd nachweisen; eine Steigerung der Empfindlichkeit durch Anwendung grösserer Luftvolume ist nicht erreicht worden. Näheres über den Nachweis von Kohlenoxyd mittelst Blut findet sich u. A. in der Abhandlung von W. Hempel: „Ueber die Grenze der Nachweisbarkeit des Kohlenoxydgases“ (Zeitschr. f. analyt. Chem. XVIII, 399) und in der von C. H. Wolff: „Ueber den Nachweis minimaler Mengen von Kohlenoxyd in der atmosphärischen Luft“ (Pharm. Zeitschr. 1880, S. 268).

[1]) Ueber Cyanhämoglobin und den Nachweis der Blausäure. Stuttgart, Ferd. Enke, 1891.

tropfenweise unter Umschütteln eine frisch bereitete (0,1 proc.) Ferridcyankaliumlösung zu. Ist das Blut blausäurefrei, so geht die rothe Farbe der Flüssigkeit in Gelb über — Methämoglobin — und man sieht im Spectroskope das Methämoglobinspectrum. Blausäurehaltiges Blut wird nicht entfärbt, sondern nimmt vielmehr eine hellrothe Farbe an und zeigt keinen Absorptionsstreifen im Spectrum — Cyanmethämoglobin.

Will man Blausäure (z. B. in einem Destillate aus Organen und dergleichen, die mit Weinsäure destillirt wurden) mittelst Blut nachweisen, so verdünnt man 1 ccm normales Blut (von Menschen, Säugethieren oder Vögeln) mit 99 ccm Wasser, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit einem winzigen Kryställchen Ferridcyankalium eben nur so lange, bis die rothe Farbe in Gelb übergegangen ist — Methämoglobin — und schichtet einige Tropfen der zu prüfenden (neutral reagirenden) Flüssigkeit darüber, so dass zunächst keine Mischung stattfindet. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit Blausäure, so tritt Rothfärbung — Cyanmethämoglobinbildung — ein.

Bei allen diesen Proben ist genau darauf zu achten, dass weder die Blutlösungen, noch die zu prüfenden Flüssigkeiten alkalisch, sondern spurenweise sauer reagiren, weil Methämoglobin in alkalischer Lösung ebenfalls roth gefärbt ist. Allerdings unterscheidet es sich dann immer noch vom Cyanmethämoglobin durch den Absorptionsstreifen im Roth, der dem Cyanmethämoglobin fehlt.

Eine andere Methode, um blausäurehaltiges Blut von normalem Blut zu unterscheiden, gründet Kobert auf die Thatsache, dass die Selbstreduction des Blutes schon durch die minimalsten Spuren von Blausäure aufgehoben wird. Mit anderen Worten: normales Blut (in 1 proc. Lösung) wird beim Stehen dunkler und zeigt nach einigen Stunden oder Tagen an Stelle des Oxyhämoglobinspectrums dasjenige des reducirten Hämoglobins — also statt der zwei Streifen in Gelbgrün nur einen solchen. Blausäurehaltiges Blut bleibt unter denselben Umständen unverändert und zeigt nach wie vor das Oxyhämoglobinspectrum.

Anhang.

Hier mögen endlich noch die Gesetze, die sich auf die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln u. s. w., wie auf den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen beziehen, endlich auch die amtliche Anleitung für die Untersuchung von Farben, Nahrungsmitteln u. s. w. auf Arsen und Zinn eine Stelle finden [1]).

Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen.

Vom 5. Juli 1887.

Wir Wilhelm, von Gottes Gnaden Deutscher Kaiser, König von Preussen etc., verordnen im Namen des Reiches, nach erfolgter Zustimmung des Bundesrathes und des Reichstages, was folgt:

§. 1. Gesundheitsschädliche Farben dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, nicht verwendet werden.

Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farbzubereitungen, welche Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummigutti, Korallin, Pikrinsäure enthalten.

Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn anzuwendende Verfahren zu erlassen [2]).

§. 2. Zur Aufbewahrung oder Verpackung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen Gefässe, Umhüllungen oder Schutzbedeckungen, zu deren Herstellung Farben der im §. 1, Absatz 2 bezeichneten Art verwendet sind, nicht benutzt werden.

Auf die Verwendung von

schwefelsaurem Baryum (Schwerspath, *blanc fixe*),
Barytfarblacken, welche von kohlensaurem Baryum frei sind,
Chromoxyd,
Kupfer, Zinn, Zink und Legirungen als Metallfarben,
Zinnober,
Zinnoxyd,
Schwefelzinn als Musivgold,

---

[1]) Ich nehme an, dass diese Erlasse, wenn sie auch streng genommen wesentlich nur sanitätspolizeilichen Charakter haben, vielen Besitzern dieses Werkes eine willkommene Beigabe sein werden.

[2]) Vergl. die „Bekanntmachung“ auf S. 269.

sowie auf alle in Glasmassen, Glasuren oder Emails eingebrannte Farben und auf den äusseren Anstrich von Gefässen aus wasserdichten Stoffen

findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§. 3. Zur Herstellung von kosmetischen Mitteln (Mitteln zur Reinigung, Pflege oder Färbung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle), welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen die im §. 1, Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht verwendet werden.

Auf schwefelsaures Baryum (Schwerspath, *blanc fixe*), Schwefelcadmium, Chromoxyd, Zinnober, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Schwefelzink, sowie auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen in Form von Puder findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§. 4. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Spielwaaren (einschliesslich der Bilderbogen, Bilderbücher und Tuschfarben für Kinder), Blumentopfgittern und künstlichen Christbäumen dürfen die im §. 1, Absatz 2 bezeichneten Farben nicht verwendet werden.

Auf die im §. 2, Absatz 2 bezeichneten Stoffe, sowie auf

Schwefelantimon und Schwefelcadmium als Färbemittel der Gummimasse,

Bleioxyd in Firniss,

Bleiweiss als Bestandtheil des sogenannten Wachsgusses, jedoch nur, sofern dasselbe nicht einen Gewichtstheil in 100 Gew.-Thln. der Masse übersteigt,

chromsaures Blei (für sich oder in Verbindung mit schwefelsaurem Blei) als Oel- oder Lackfarbe oder mit Lack- oder Firnissüberzug,

die in Wasser unlöslichen Zinkverbindungen, bei Gummispielwaaren jedoch nur, soweit sie als Färbemittel der Gummimasse, als Oel- oder Lackfarben oder mit Lack- oder Firnissüberzug verwendet werden,

alle in Glasuren oder Emails eingebrannten Farben

findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

Soweit zur Herstellung von Spielwaaren die in den §§. 7 und 8 bezeichneten Gegenstände verwerthet werden, finden auf letztere lediglich die Vorschriften der §§. 7 und 8 Anwendung.

§. 5. Zur Herstellung von Buch- und Steindruck auf den in den §§. 2, 3 und 4 bezeichneten Gegenständen dürfen nur solche Farben nicht verwendet werden, welche Arsen enthalten.

§. 6. Tuschfarben jeder Art dürfen als frei von gesundheitsschädlichen Stoffen, bezw. giftfrei, nicht verkauft oder feilgehalten werden, wenn sie den Vorschriften im §. 4, Absatz 1 und 2 nicht entsprechen.

§. 7. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Tapeten, Möbelstoffen, Teppichen, Stoffen zu Vorhängen oder Bekleidungsgegenständen, Masken, Kerzen, sowie künstlichen Blättern, Blumen und Früchten dürfen Farben, welche Arsen enthalten, nicht verwendet werden.

Auf die Verwendung arsenhaltiger Beizen oder Fixirungsmittel zum Zwecke des Färbens oder Bedruckens von Gespinnsten oder Geweben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Doch dürfen derartig bearbeitete Gespinnste oder Gewebe zur Herstellung der im Absatz 1 bezeichneten Gegenstände nicht verwendet werden, wenn sie das Arsen in wasserlöslicher Form oder in solcher Menge enthalten, dass sich in 100 qcm des fertigen Gegenstandes mehr als 2 mg Arsen vorfinden. Der Reichskanzler ist er-

mächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Arsengehaltes anzuwendende Verfahren zu erlassen [1]).

§. 8. Die Vorschriften des §. 7 finden auch auf die Herstellung von zum Verkauf bestimmten Schreibmaterialien, Lampen- und Lichtschirme, sowie Lichtmanschetten Anwendung.

Die Herstellung der Oblaten unterliegt den Bestimmungen im §. 1, jedoch sofern sie nicht zum Genusse bestimmt sind, mit der Maassgabe, dass die Verwendung von schwefelsaurem Baryum (Schwerspath, *blanc fixe*), Chromoxyd und Zinnober gestattet ist.

§. 9. Arsenhaltige Wasser- oder Leimfarben dürfen zur Herstellung des Anstriches von Fussböden, Decken, Wänden, Thüren, Fenstern der Wohn- oder Geschäftsräume, von Roll-, Zug- oder Klappläden oder Vorhängen, von Möbeln und sonstigen häuslichen Gebrauchsgegenständen nicht verwendet werden.

§. 10. Auf die Verwendung von Farben, welche die im §. 1, Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht als constituirende Bestandtheile, sondern nur als Verunreinigungen, und zwar höchstens in einer Menge enthalten, welche sich bei den in der Technik gebräuchlichen Darstellungsverfahren nicht vermeiden lässt, finden die Bestimmungen der §§. 2 bis 9 nicht Anwendung.

§. 11. Auf die Färbung von Pelzwaaren finden die Vorschriften dieses Gesetzes nicht Anwendung.

§. 12. Mit Geldstrafe bis zu einhundertfünfzig Mark oder mit Haft wird bestraft:

1. wer den Vorschriften der §§. 1 bis 5, 7, 8 und 10 zuwider Nahrungsmittel, Genussmittel oder Gebrauchsgegenstände herstellt, aufbewahrt oder verpackt, oder derartig hergestellte, aufbewahrte oder verpackte Gegenstände gewerbsmässig verkauft oder feilhält;
2. wer der Vorschrift des §. 6 zuwiderhandelt;
3. wer der Vorschrift des §. 9 zuwiderhandelt, ingleichen wer Gegenstände, welche dem §. 9 zuwider hergestellt sind, gewerbsmässig verkauft oder feilhält.

§. 13. Neben der im §. 12 vorgesehenen Strafe kann auf Einziehung der verbotswidrig hergestellten, aufbewahrten, verpackten, verkauften oder feilgehaltenen Gegenstände erkannt werden, ohne Unterschied, ob sie dem Verurtheilten gehören oder nicht.

Ist die Verfolgung oder Verurtheilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

§. 14. Die Vorschriften des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 (Reichsgesetzblatt, S. 145), bleiben unberührt. Die Vorschriften in den §§. 16, 17 desselben finden auch bei Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

§. 15. Dieses Gesetz tritt mit dem 1. Mai 1888 in Kraft; mit demselben Tage tritt die Kaiserliche Verordnung, betreffend die Verwendung giftiger Farben, vom 1. Mai 1882 (Reichsgesetzblatt, S. 55) ausser Kraft.

Urkundlich unter Unserer Höchsteigenhändigen Unterschrift und beigedrucktem Kaiserlichen Insiegel.

Gegeben Bad Ems, den 5. Juli 1887.

(L. S.) Wilhelm.

von Boetticher.

---

[1]) Vergl. die „Bekanntmachung“ auf S. 269.

Gesetz, betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen.

Vom 25. Juni 1887.

Wir Wilhelm, von Gottes Gnaden Deutscher Kaiser, König von Preussen etc., verordnen im Namen des Reiches, nach erfolgter Zustimmung des Bundesrathes und des Reichstages, was folgt:

§. 1. Ess-, Trink- und Kochgeschirre, sowie Flüssigkeitsmaasse dürfen nicht

1. ganz oder theilweise aus Blei oder einer in 100 Gew.-Thln. mehr als 10 Gew.-Thle. Blei enthaltenden Metalllegirung hergestellt,
2. an der Innenseite mit einer in 100 Gew.-Thln. mehr als 1 Gew.-Thl. Blei enthaltenden Metalllegirung verzinnt oder mit einer in 100 Gew.-Thln. mehr als 10 Gew.-Thle. Blei enthaltenden Metalllegirung gelöthet,
3. mit Email oder Glasur versehen sein, welche bei halbstündigem Kochen mit einem in 100 Gew.-Thln. 4 Gew.-Thle Essigsäure enthaltenden Essig an den letzteren Blei abgeben.

Auf Geschirre und Flüssigkeitsmaasse aus bleifreiem Britanniametall findet die Vorschrift in Ziffer 2 betreffs des Lothes nicht Anwendung.

Zur Herstellung von Druckvorrichtungen zum Ausschank von Bier, sowie von Siphons für kohlensäurehaltige Getränke und von Metalltheilen für Kindersaugflaschen dürfen nur Metalllegirungen verwendet werden, welche in 100 Gew.-Thln. nicht mehr als 1 Gew.-Thl. Blei enthalten.

§. 2. Zur Herstellung von Mundstücken für Saugflaschen, Saugringen und Warzenhütchen darf blei- oder zinkhaltiger Kautschuk nicht verwendet sein.

Zur Herstellung von Trinkbechern und von Spielwaaren, mit Ausnahme der massiven Bälle, darf bleihaltiger Kautschuk nicht verwendet sein.

Zu Leitungen für Bier, Wein oder Essig dürfen bleihaltige Kautschukschläuche nicht verwendet werden.

§. 3. Geschirre und Gefässe zur Verfertigung von Getränken und Fruchtsäften dürfen in denjenigen Theilen, welche bei dem bestimmungsgemässen oder voraus zu sehenden Gebrauche mit dem Inhalte in unmittelbare Berührung kommen, nicht den Vorschriften des §. 1 zuwider hergestellt sein.

Conservebüchsen müssen auf der Innenseite den Bedingungen des §. 1 entsprechend hergestellt sein.

Zur Aufbewahrung von Getränken dürfen Gefässe nicht verwendet sein, in welchen sich Rückstände von bleihaltigem Schrote befinden. Zur Packung von Schnupf- und Kautabak, sowie Käse dürfen Metallfolien nicht verwendet sein, welche in 100 Gew.-Thln. mehr als 1 Gew.-Thl. Blei enthalten.

§. 4. Mit Geldstrafe bis 150 Mk. oder Haft wird bestraft:

1. wer Gegenstände der im §. 1, §. 2, Absatz 1 und 2, §. 3, Absatz 1 und 2 bezeichneten Art den daselbst getroffenen Bestimmungen zuwider gewerbsmässig herstellt;

2. wer Gegenstände, welche den Bestimmungen im §. 1, §. 2, Absatz 1 und 2, und §. 3 zuwider hergestellt, aufbewahrt oder verpackt sind, gewerbsmässig verkauft oder feilhält;
3. wer Druckvorrichtungen, welche den Vorschriften im §. 1, Absatz 3 nicht entsprechen, zum Ausschank von Bier oder bleihaltige Schläuche zur Leitung von Bier, Wein oder Essig gewerbsmässig verwendet.

§. 5. Gleiche Strafe trifft denjenigen, welcher zur Verfertigung von Nahrungs- oder Genussmitteln bestimmte Mühlsteine unter Verwendung von Blei oder bleihaltigen Stoffen an der Mahlfläche herstellt, oder derartig hergestellte Mühlsteine zur Verfertigung von Nahrungs- oder Genussmitteln verwendet.

§. 6. Neben der in den §§. 4 und 5 vorgesehenen Strafe kann auf Einziehung der Gegenstände, welche den betreffenden Vorschriften zuwider hergestellt, verkauft, feilgehalten oder verwendet sind, sowie der vorschriftswidrig hergestellten Mühlsteine erkannt werden.

Ist die Verfolgung oder Verurtheilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

§. 7. Die Vorschriften des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 (Reichsgesetzblatt, S. 145) bleiben unberührt. Die Vorschriften in den §§. 16, 17 desselben finden auch bei Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

§. 8. Dieses Gesetz tritt mit dem 1. October 1888 in Kraft.

Urkundlich unter Unserer Höchsteigenhändigen Unterschrift und beigedrucktem Kaiserlichen Insiegel.

Gegeben Berlin, den 25. Juni 1887.

(L. S.) Wilhelm.
von Boetticher.

Bekanntmachung,
betreffend die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn. Vom 10. April 1888.

Auf Grund der Vorschriften im §. 1, Absatz 3 und §. 7, Absatz 2 des Gesetzes, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 5. Juli 1887 (R.-G.-Bl., S. 277), bestimme ich, dass bei der Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn in den zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln verwendeten Farben und bei der Ermittelung des Arsengehaltes der unter Benutzung arsenhaltiger Beizen hergestellten Gespinnste und Gewebe nach Maassgabe der folgenden Anleitung zu verfahren ist.

Berlin, den 10. April 1888.

Der Stellvertreter des Reichskanzlers.
gez. von Boetticher.

Anleitung für die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn.

(§. 1, Absatz 3, §. 7, Absatz 2 des Gesetzes, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 5. Juli 1887.)

A. Verfahren zur Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn in gefärbten Nahrungs- oder Genussmitteln (§. 1 des Gesetzes).

I. Feste Körper.

1. Bei festen Nahrungs- oder Genussmitteln, welche in der Masse gefärbt sind, werden 20 g in Arbeit genommen, bei oberflächlich gefärbten wird die Farbe abgeschabt und ist so viel des Abschabsels in Arbeit zu nehmen, als einer Menge von 20 g des Nahrungs- oder Genussmittels entspricht. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch an geringeren Mengen vorgenommen werden.

2. Die Probe ist durch Reiben oder sonst in geeigneter Weise fein zu zertheilen und in einer Schale aus echtem Porzellan mit einer zu messenden Menge reiner Salzsäure von 1,10 bis 1,12 specifischem Gewicht und so viel destillirtem Wasser zu versetzen, dass das Verhältniss der Salzsäure zum Wasser etwa wie 1 zu 3 ist. In der Regel werden 25 ccm Salzsäure und 75 ccm Wasser dem Zwecke entsprechen.

Man setzt nun 0,5 g chlorsaures Kalium hinzu, bringt die Schale auf ein Wasserbad und fügt — sobald ihr Inhalt die Temperatur des Wasserbades angenommen hat — von 5 zu 5 Minuten weitere kleine Mengen von chlorsaurem Kalium zu, bis die Flüssigkeit hellgelb, gleichförmig und dünnflüssig geworden ist. In der Regel wird ein Zusatz von im Ganzen 2 g des Salzes dem Zwecke entsprechen. Das verdampfende Wasser ist dabei von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Wenn man den genannten Punkt erreicht hat, so fügt man nochmals 0,5 g chlorsaures Kalium hinzu und nimmt die Schale alsdann von dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt auf ein Filter, lässt die Flüssigkeit in eine Kochflasche von etwa 400 ccm völlig ablaufen und erhitzt sie auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlor nahezu verschwunden ist. Das Filter sammt dem Rückstande, welcher sich in der Regel zeigt, wäscht man mit heissem Wasser gut aus, verdampft das Waschwasser im Wasserbade bis auf etwa 50 ccm und vereinigt diese Flüssigkeit sammt einem etwa darin entstandenen Niederschlage mit dem Hauptfiltrate. Man beachte, dass die Gesammtmenge der Flüssigkeit mindestens das Sechsfache der angewendeten Salzsäure betragen muss.

Wenn z. B. 25 ccm Salzsäure verwendet wurden, so muss das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat mindestens 150, besser 200 bis 250 ccm betragen.

3. Man leitet nun durch die auf 60 bis 80° C. erwärmte und auf dieser Temperatur erhaltene Flüssigkeit drei Stunden lang einen langsamen Strom von reinem, gewaschenem Schwefelwasserstoffgas, lässt hierauf die Flüssigkeit unter fortwährendem Einleiten des Gases erkalten und stellt die dieselbe enthaltende Kochflasche, mit Filtrirpapier leicht bedeckt, mindestens 12 Stunden an einen mässig warmen Ort.

4. Ist ein Niederschlag entstanden, so ist derselbe auf ein Filter zu bringen, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auszuwaschen und dann in noch feuchtem Zustande mit mässig gelbem Schwefelammonium zu behandeln, welches vorher mit etwas ammoniakalischem Wasser verdünnt worden ist. In der Regel werden 4 ccm Schwefelammonium, 2 ccm Ammoniakflüssigkeit von etwa 0,96 specifischem Gewicht und 15 ccm Wasser dem Zwecke entsprechen. Den bei der Behandlung mit Schwefelammonium ver-

bleibenden Rückstand wäscht man mit schwefelammouiumhaltigem Wasser aus und verdampft das Filtrat und das Waschwasser in einem tiefen Porzellanschälchen von etwa 6 cm Durchmesser bei gelinder Wärme bis zur Trockne. Das nach der Verdampfung Zurückbleibende übergiesst man, unter Bedeckung der Schale mit einem Uhrglase, mit etwa 3 ccm rother rauchender Salpetersäure und dampft dieselbe bei gelinder Wärme behutsam ab. Erhält man hierbei eiuen im feuchten Zustande gelb erscheinenden Rückstand, so schreitet man zu der sogleich zu beschreibenden Behandlung. Ist der Rückstand dagegen dunkel, so muss er von Neuem so lange der Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure ausgesetzt werdeu, bis er im feuchten Zustande gelb erscheint.

5. Man versetzt den noch feuchten Rückstand mit fein zerriebenem kohlensaurem Natrium, bis die Masse stark alkalisch reagirt, fügt 2 g eines Gemisches von 3 Thln. kohlensaurem mit 1 Thl. salpetersaurem Natrium hinzu und mischt unter Zusatz von etwas Wasser, so dass eine gleichartige, breiige Masse entsteht. Die Masse wird in dem Schälchen getrocknet und vorsichtig bis zum Sintern oder beginnenden Schmelzen erhitzt. Eine weitergehende Steigerung der Temperatur ist zu vermeiden. Man erhält so eine farblose oder weisse Masse. Sollte dies ausuahmsweise nicht der Fall sein, so fügt man noch etwas salpetersaures Natrium hinzu, bis der Zweck erreicht ist [1]).

6. Die Schmelze weicht man in gelinder Wärme mit Wasser auf und filtrirt durch ein nasses Filter. Ist Zinn zugegen, so befiudet sich dieses nun im Rückstande auf dem Filter in Gestalt weissen Zinnoxyds, während das Arsen als arsensaures Natrium im Filtrate enthalten ist. Wenn ein Rückstand auf dem Filter verblieben ist, so muss berücksichtigt werden, dass auch in das Filtrat kleine Mengen von Zinn übergegaugen sein können. Man wäscht den Rückstand einmal mit kaltem Wasser, dann dreimal mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol aus, dampft die Waschflüssigkeit so weit ein, dass das mit dieser vereinigte Filtrat etwa 10 ccm beträgt und fügt verdünnte Salpetersäure tropfenweise hiuzu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagirt. Sollte hierbei ein geringer Niederschlag von Zinnoxydhydrat eutstehen, so filtrirt man denselben ab und wäscht ihn, wie oben angegeben, aus. Wegen der weiteren Behandlung zum Nachweise des Zinns vergl. Nr. 10.

7. Zum Nachweise des Arsens wird dasselbe zunächst in arsenmolybdänsaures Ammonium übergeführt. Zu diesem Zwecke vermischt man die nach obiger Vorschrift mit Salpetersäure angesäuerte, durch Erwärmen von Kohlensäure und salpetriger Säure befreite, darauf wieder abgekühlte, klare (nöthigenfalls filtrirte) Lösung, welche etwa 15 ccm betragen wird, in einem Kochfläschchen mit etwa gleichem Raumtheile einer Auflösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure [2]) und lässt zunächst drei Stunden ohne Erwärmen stehen. Enthielte nämlich die Flüssig-

---

[1]) Sollte die Schmelze trotzdem schwarz bleiben, so rührt dies in der Regel von einer geringen Menge Kupfer her, da Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist.

[2]) Die oben bezeichnete Flüssigkeit wird erhalten, indem man 1 Thl. Molybdänsäure in 4 Thln. Ammoniak von etwa 0,96 specifischem Gewicht löst und die Lösung in 15 Thle. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht giesst. Man lässt die Flüssigkeit dann einige Tage in mässiger Wärme stehen und zieht sie, wenn nöthig, klar ab.

keit in Folge mangelhaften Auswaschens des Schwefelwasserstoffniederschlages etwas Phosphorsäure, so würde sich diese als phosphormolybdänsaures Ammonium abscheiden, während bei richtiger Ausführung der Operationen ein Niederschlag nicht entsteht.

8. Die klare, bezw. filtrirte Flüssigkeit erwärmt man auf dem Wasserbade, bis sie etwa 5 Minuten lang die Temperatur des Wasserbades angenommen hat [1]). Ist Arsen vorhanden, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenmolybdänsaurem Ammonium, neben welchem sich meist auch weisse Molybdänsäure ausscheidet. Man giesst die Flüssigkeit nach einstündigem Stehen durch ein Filterchen von dem der Hauptsache nach in der kleinen Kochflasche verbleibenden Niederschlage ab, wäscht diesen zweimal mit kleinen Mengen einer Mischung von 100 Thln. Molybdänlösung, 20 Thln. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht und 80 Thln. Wasser aus, löst ihn dann unter Erwärmen in 2 bis 4 ccm wässeriger Ammonflüssigkeit von etwa 0,96 specifischem Gewicht, fügt etwa 4 ccm Wasser hinzu, giesst, wenn erforderlich, nochmals durch das Filterchen, setzt ¼ Raumtheil Alkohol und dann zwei Tropfen Chlormagnesium-Lösung hinzu. Das Arsen scheidet sich sogleich oder beim Stehen in der Kälte als weisses, mehr oder weniger krystallinisches, arsensaures Ammonium-Magnesium ab, welches abzufiltriren und mit einer möglichst geringen Menge einer Mischung von 1 Thl. Ammoniak, 2 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol auszuwaschen ist.

9. Man löst alsdann den Niederschlag in einer möglichst kleinen Menge verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung bis auf einen ganz kleinen Rest und bringt einen Tropfen auf ein Porzellanschälchen, einen anderen auf ein Objectglas. Zu ersterem fügt man einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber, dann vom Rande aus einen Tropfen wässeriger Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specifischem Gewicht; ist Arsen vorhanden, so muss sich in der Berührungszone ein rothbrauner Streifen von arsensaurem Silber bilden. Den Tropfen auf dem Objectglase macht man mit einer möglichst kleinen Menge wässeriger Ammonflüssigkeit alkalisch; ist Arsen vorhanden, so entsteht sogleich oder sehr bald ein Niederschlag von arsensaurem Ammonmagnesium, der, unter dem Mikroskope betrachtet, sich als aus spiessigen Kryställchen bestehend erweist.

10. Zum Nachweise des Zinns ist das, oder sind die das Zinnoxyd enthaltenden Filterchen zu trocknen, in einem Porzellantiegelchen einzuäschern und demnächst zu wägen [2]). Nur wenn der Rückstand (nach Abzug der Filterasche) mehr als 2 mg beträgt, ist eine weitere Untersuchung auf Zinn vorzunehmen. In diesem Falle bringt man den Rückstand in ein Porzellanschiffchen, schiebt dieses in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche vorn zu einer langen Spitze mit feiner Oeffnung ausgezogen ist, und erhitzt in einem Strome reinen, trockenen Wasserstoffgases bei allmählich gesteigerter Temperatur, bis kein Wasser mehr auftritt, bis somit alles Zinnoxyd reducirt ist. Man lässt im Wasserstoffstrome erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, neigt es ein wenig, bringt wenige

[1]) Am sichersten ist es, das Erhitzen so lange fortzusetzen, bis sich Molybdänsäure auszuscheiden beginnt.

[2]) Sollte der Rückstand in Folge eines Gehaltes an Kupferoxyd schwarz sein, so erwärmt man ihn mit Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, setzt einen Tropfen Salpetersäure und etwas Wasser zu, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt erst dann

Tropfen Salzsäure von 1,10 bis 1,12 specifischem Gewicht in den unteren Theil desselben, schiebt es wieder in die Röhre, leitet einen langsamen Strom Wasserstoff durch dieselbe, neigt sie so, dass die Salzsäure im Schiffchen mit dem reducirten Zinn in Berührung kommt und erhitzt ein wenig. Es löst sich dann das Zinn unter Entbindung von etwas Wasserstoff in der Salzsäure zu Zinnchlorür. Man lässt im Wasserstoffstrome erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, bringt nöthigenfalls noch einige Tropfen einer Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Salzsäure hinzu und prüft Tropfen der erhaltenen Lösung auf Zinn mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Schwefelwasserstoff und zwar mit letzterem vor und nach Zusatz einer geringen Menge Bromsalzsäure oder Chlorwasser.

Bleibt beim Behandeln des Schiffcheninhaltes ein schwarzer Rückstand, der in Salzsäure unlöslich ist, so kann derselbe Antimon sein.

II. Flüssigkeiten, Fruchtgelées u. dergl.

11. Von Flüssigkeiten, Fruchtgelées u. dergl. ist eine solche Menge abzuwägen, dass die darin enthaltene Trockensubstanz etwa 20 g beträgt, also z. B. von Himbeersyrup etwa 30 g, von Johannisbeergelée etwa 35 g, von Rothwein, Essig oder dergl. etwa 800 bis 1000 g. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch an einer geringeren Menge vorgenommen werden.

12. Fruchtsäfte, Gelées und dergl. werden genau nach Abschnitt I mit Salzsäure, chlorsaurem Kalium u. s. w. behandelt; dünne, nicht sauer reagirende Flüssigkeiten concentrirt man durch Abdampfen bis auf einen kleinen Rest und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium u. s. w.; dünne, sauer reagirende Flüssigkeiten aber destillirt man bis auf einen geringen Rest ab und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure, chlorsaurem Kalium u. s. w. — In das Destillat leitet man nach Zusatz von etwas Salzsäure ebenfalls Schwefelwasserstoff und vereinigt einen etwa entstehenden Niederschlag mit dem nach Nr. 3 zu erhaltenden.

B. Verfahren zur Feststellung des Arsengehaltes in Gespinnsten oder Geweben (§. 7 des Gesetzes).

13[1]. Man zieht 30 g des zu untersuchenden Gespinnstes oder Gewebes, nachdem man dasselbe zerschnitten hat, 3 bis 4 Stunden lang mit destillirtem Wasser bei 70 bis 80° C. aus, filtrirt die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand aus, dampft Filtrat und Waschwasser bis auf etwa 25 ccm ein, lässt erkalten, fügt 5 ccm reine concentrirte Schwefelsäure hinzu und prüft die Flüssigkeit im Marsh'schen Apparate unter Anwendung arsenfreien Zinks auf Arsen.

Wird ein Arsenspiegel erhalten, so war Arsen in wasserlöslicher Form in dem Gespinnste oder Gewebe vorhanden.

14. Ist der Versuch unter Nr. 13 negativ ausgefallen, so sind weitere 10 g des Stoffes anzuwenden und dem Flächeninhalte nach zu bestimmen. Bei Gespinnsten ist der Flächeninhalt durch Vergleichung mit einem Gewebe

---

[1]) Es bleibt dem Untersuchenden unbenommen, vorweg mit dem Marsh'schen Apparate an einer genügend grossen Probe festzustellen, ob überhaupt Arsen in dem Gespinnste oder Gewebe enthalten ist. Bei negativem Ausfalle eines solchen Versuches bedarf es nicht der weiteren Prüfungen nach Nr. 13 u. s. w. und Nr. 16 u. s. w.

zu ermitteln, welches aus einem gleichartigen Gespinnste derselben Fadenstärke hergestellt ist.

15. Wenn die nach Nr. 13 und 14 erforderlichen Mengen des Gespinnstes oder Gewebes nicht verfügbar gemacht werden können, dürfen die Untersuchungen an geringeren Mengen, sowie im Falle der Nr. 14 auch an einem Theile des nach Nr. 13 untersuchten, mit Wasser ausgezogenen, wieder getrockneten Stoffes vorgenommen werden.

16. Das Gespinnst oder Gewebe ist in kleine Stücke zu zerschneiden, welche in eine tubulirte Retorte aus Kaliglas von etwa 400 ccm zu bringen und mit 100 ccm reiner Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht zu übergiessen sind. Der Hals der Retorte sei ausgezogen und in stumpfem Winkel gebogen. Man stellt dieselbe so, dass der an den Bauch stossende Theil des Halses schief aufwärts, der andere Theil etwas schräg abwärts gerichtet ist. Letzteren schiebt man in die Kühlröhre eines Liebig'schen Kühlapparates und schliesst die Berührungsstelle mit einem Stück Kautschukschlauch. Die Kühlröhre führt man luftdicht in eine tubulirte Vorlage von etwa 500 ccm Inhalt. Die Vorlage wird mit etwa 200 ccm Wasser beschickt und, um sie abzukühlen, in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale eingetaucht. Den Tubus der Vorlage verbindet man in geeigneter Weise mit einer mit Wasser beschickten Péligot'schen Röhre.

17. Nach Ablauf von etwa einer Stunde bringt man 5 ccm einer aus Krystallen bereiteten, kalt gesättigten Lösung von arsenfreiem Eisenchlorür in die Retorte und erhitzt deren Inhalt. Nachdem der überschüssige Chlorwasserstoff entwichen, steigert man die Temperatur, so dass die Flüssigkeit ins Kochen kommt und destillirt, bis der Inhalt stärker zu steigen beginnt. Man lässt jetzt erkalten, bringt nochmals 50 ccm der Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht in die Retorte und destillirt in gleicher Weise ab.

18. Die durch organische Substanzen braun gefärbte Flüssigkeit in der Vorlage vereinigt man mit dem Inhalte der Péligot'schen Röhre, verdünnt mit destillirtem Wasser etwa auf 600 bis 700 ccm und leitet, Anfangs unter Erwärmen, dann in der Kälte, reines Schwefelwasserstoffgas ein.

19. Nach 12 Stunden filtrirt man den braunen, zum Theil oder ganz aus organischen Substanzen bestehenden Niederschlag auf einem Asbestfilter ab, welches man durch entsprechendes Einlegen von Asbest in einen Trichter, dessen Röhre mit einem Glashahn versehen ist, hergestellt hat. Nach kurzem Auswaschen des Niederschlages schliesst man den Hahn und behandelt den Niederschlag in dem Trichter unter Bedecken mit einer Glasplatte oder einem Uhrglase mit wenigen Cubikcentimetern Bromsalzsäure, welche durch Auflösen von Brom in Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht hergestellt worden ist. Nach etwa halbstündiger Einwirkung lässt man die Lösung durch Oeffnen des Hahnes in den Fällungskolben abfliessen, an dessen Wänden häufig noch geringe Antheile des Schwefelwasserstoffniederschlages haften. Den Rückstand auf dem Asbestfilter wäscht man mit Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht aus.

20. In dem Kolben versetzt man die Flüssigkeit wieder mit überschüssigem Eisenchlorür und bringt den Kolbeninhalt unter Nachspülen mit Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht in eine entsprechend kleinere Retorte eines zweiten, im Uebrigen dem in Nr. 16 beschriebenen gleichen Destillirapparates, destillirt, wie in Nr. 17 angegeben, ziemlich weit ab, lässt erkalten, bringt nochmals 50 ccm Salzsäure von 1.19 specifischem Gewicht in die Retorte und destillirt wieder ab.

21. Das Destillat ist jetzt in der Regel wasserhell. Man verdünnt es mit destillirtem Wasser auf etwa 700 ccm, leitet Schwefelwasserstoff, wie in Nr. 18 angegeben, ein, filtrirt nach 12 Stunden das etwa niedergefallene Dreifach-Schwefelarsen auf einem, nach einander mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschenen, bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filterchen ab, wäscht den Rückstand auf dem Filter erst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, mit erwärmtem Schwefelkohlenstoff und schliesslich wieder mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 110° C. und wägt.

22. Man berechnet aus dem erhaltenen dreifachen Schwefelarsen die Menge des Arsens und ermittelt, unter Berücksichtigung des nach Nr. 14 festgestellten Flächeninhaltes der Probe, die auf 100 qcm des Gespinnstes oder Gewebes entfallende Arsenmenge.

Nachträge.

Zu Seite 4, Anm.

Ich habe Veranlassung, darauf aufmerksam zu machen, dass ich meine dortigen Ausführungen nicht so angesehen wissen möchte, als ob ich jeden beliebigen Arzt als befähigt für die physiologischen Experimente halte, ich bin und war vielmehr der Ansicht, dass nur solche Persönlichkeiten dazu auszuwählen sind, die durch eine gründliche pharmakologische Schulung sich dieselbe Sicherheit im physiologischen Giftnachweis erworben haben, die man für den chemischen Nachweis von dem Gerichtschemiker verlangt. Ich stimme mit Kobert darin überein, dass unter Umständen die physiologische Untersuchung das mühsame Werk der chemischen Ermittelung eines Giftes zu krönen hat.

Zu Seite 38, Anm. 1.

Die hier erwähnte Taylor'sche Methode hat mir keine günstigen Resultate geliefert. Wir erhielten nach derselben nur einen geringen Bruchtheil der an Quecksilber gebundenen Blausäure im Destillate. Dahingegen gab uns sehr gute Resultate eine neuerdings von D. Vitali (Boll. Chim. Farm. 1895, 737) angegebene Methode, die auf der Destillation der Massen unter Zusatz von Magnesiumpulver beruht, wobei das sich aus dem Quecksilbercyanid zunächst bildende Cyanmagnesium leicht, ohne weiteres, unter Bildung von Blausäure zerlegt wird. Da diese Zersetzung auch in alkalischer Flüssigkeit beim Einleiten von Kohlensäure sich vollzieht — wenn auch, nach unseren Erfahrungen, weniger ausgiebig, wie in neutraler Lösung —, so eignet sich das Verfahren begreiflich auch zum Nachweis des Quecksilbercyanids neben Blutlaugensalz.

Zu Seite 47.

Auf Seite 47, Absatz 2, Zeile 6 bis 8 muss es heissen statt: In einigen dieser Präparate sind die höheren Phenole mit Seife oder Phenolen gemengt. In die Reihe dieser gehört der Liquor kresoli saponatus u. s. w.: In einigen dieser Präparate sind die höheren Phenole mit Seife und Kohlenwasserstoffen gemengt. In die Reihe der in Rede stehenden Präparate gehört der Liquor kresoli saponatus u. s. w.

Zu Seite 60.

W. R. Dunstan und F. H. Carr (Pharm. Journ., 4. Serie, Nr. 1338, 15. Febr. 1896) fanden, dass, wenn man die Lösung eines reinen Aconitinsalzes mit Kaliumpermanganatlösung in geringem Ueberschuss versetzt, sich sofort, bei sehr verdünnten Lösungen (0,025 Proc.) erst nach einiger Zeit, ein charakteristischer blutrother Niederschlag von Aconitinpermanganat bildet, der aus mikroskopischen, pyramidalen, büschelförmig oder zu Rosetten angeordneten Nadeln bestehen soll. Zufügen von etwas Essigsäure befördert die Reaction. Wendet man unreines Aconitinsalz an, so kann die Reaction getrübt werden oder ganz ausbleiben, durch Abscheidung von schwarzem Manganhyperoxydhydrat, das auf dem Wege der Reduction sich bildet[1]), ähnlich wie in Cocaïnsalzlösungen, die mit dem Reagens unter geeigneten Bedingungen ein ebenfalls krystallinisches und purpurfarbenes, nur nach Dunstan und Carr leichter wasserlösliches (? O.) Permanganat geben[2]), wenn unrein, dasselbe jedoch unter Abscheidung von Hyperoxydhydrat zersetzen können (S. 68). Auch Papaverinsalzlösungen werden durch Kaliumpermanganat, aber amorph und fleischfarben gefällt.

Zu Seite 74.

Morphin geht im Körper in ungiftiges Oxydimorphin (Pseudomorphin) über. Dieses Zersetzungsproduct, das sich auch aus dem Morphin mittelst Kaliumpermanganat erzeugen lässt, stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar, das neutral reagirt, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform unlöslich ist und sich durch Aether, Petroläther, Benzol wie Chloroform nicht ausschütteln lässt. Da sich, wie gesagt, die Verbindung im Körper aus Morphin bildet, so kann man begreiflich bei Untersuchungen auf dieses Alkaloid darauf stossen. Darin, dass sich Oxydimorphin selbst aus alkalischer Lösung nicht durch Chloroform, nur schwerer durch Amylalkohol aufnehmen lässt, liegt aber ein Unterschied zwischen ihm und dem Morphin, mit dem es viele Reactionen theilt, der eventuell zur Trennung beider benutzt werden könnte. Hinsichtlich weiterer Unterscheidungsmerkmale derselben verweise ich auf Dragendorff's Ermittelung von Giften, 4. Aufl., S. 231 ff.

Nachdem die Oxydimorphinfrage kürzlich in einer zu Dorpat erschienenen Dissertation: Ueber den Verbleib des Morphins im thierischen Organismus, von E. Marquis behandelt sein soll und wohl einer

---

[1]) Selbst das neuerdings von Merck bezogene Aconitin gab einen Niederschlag, der sich häufig nach einiger Zeit unter Bildung von Hyperoxyd zerlegte. Unerlässlich für die Entstehung eines haltbaren Permanganates scheint mir deshalb absolute Reinheit des Aconitinsalzes zu sein, und da ein solches wohl nur selten in Ernstfällen sich ergeben dürfte, so wird die Reaction praktisch die Bedeutung nicht haben, die ihr von ihren Entdeckern beigelegt zu werden scheint.

[2]) Dem entgegen wird behauptet, dass noch in einer Lösung des salzsauren Cocaïns von 1 : 1000 Kaliumpermanganat einen Niederschlag hervorrufe (s. o. S. 68).

Klärung durch den in Aussicht gestellten „verbesserten Abdruck" derselben in den von Kobert herausgegebenen „Arbeiten des pharmakologischen Institutes zu Dorpat" entgegensieht, habe ich mich zu obigen kurzen Darlegungen verpflichtet gefühlt.

Zu Seite 86.

Nach neueren Mittheilungen von H. Kiliani (Ueber den Nachweis der Digitalis-Glykoside und ihrer Spaltungsproducte durch eisenhaltige Schwefelsäure; Arch. d. Pharm., Bd. 234, S. 273) erhält man ein tadelloses und völlig sicheres Reagens auf die verschiedenen Digitalisstoffe, wenn man 100 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure mit 1 ccm einer Ferrisulfatlösung vermischt, die durch Auflösen von 5 g käuflichem Ferrum sulfuricum oxydatum pur. in 100 ccm Wasser gewonnen wurde. Mittelst dieser Schwefelsäure lassen sich, wie ich bestätigen kann, nicht nur Digitalinum verum, Digitoxin und Digitonin, sowie deren Spaltungsproducte in kleinster Menge, wenn sie nur in annähernd reinem Zustande vorliegen, scharf erkennen, sondern auch von einander unterscheiden [1]).

Ich empfehle zu dem Zwecke sehr geringe Mengen der zu prüfenden Substanz in einem Porzellanschälchen oder Uhrgläschen mit Hülfe eines sehr dünnen Glasstäbchens in einigen Cubikcentimetern der Säure zur Vertheilung und Auflösung zu bringen.

Digitalinum verum (Kiliani) färbt sich Anfangs intensiv goldgelb und löst sich dann mit rother Farbe, die jedoch rasch in ein prachtvolles, tagelang beständiges Rothviolett übergeht. Wurde zu viel Glykosid genommen, so bleibt die ganze Lösung roth; nach einiger Zeit zeigen dann aber die dünneren Schichten, die zunächst an der Oberfläche der Flüssigkeit (in Folge der Wasseraufnahme) entstehen, die schöne rothviolette Färbung der Digitalisblüthe.

Digitoxin wird beim Uebergiessen mit dem Reagens sofort fast ganz dunkel, dann entsteht eine klare, schmutzigbraunrothe Lösung. Digitonin endlich, in derselben Menge wie die ersten beiden Substanzen angewandt, verursacht nicht die geringste Färbung der Säure, selbst mit der drei- bis vierfachen Menge des Materiales ergiebt sich höchstens eine gelbliche Flüssigkeit [2]).

---

[1]) Kiliani ist der Ansicht, dass die Farbenreaction, die man häufig einfach beim Aufnehmen des Digitalinum verum in concentrirter Schwefelsäure erhält (vergl. S. 97, Anm. 1), auf einen Gehalt der Säure an Oxydantien (Stickoxyde, Eisensalze) zurückzuführen ist.

[2]) Das Merck'sche Digitalinum pur. (Ph. Germ.) färbte die eisenhaltige Säure schliesslich digitalisroth, wenn auch nicht so stark als das Digitalinum verum von Böhringer, begreiflich, da es nicht allein aus Digitalin im engeren Sinne besteht. Auch in dem Merck'schen Digitalinum pur. amorph. (Ph. Gallica et Belgica) liess sich mittelst der eisenhaltigen Säure unzweifelhaft das eigentliche Digitalin erkennen, obgleich sich hier gerade kein reines Digitalisroth einstellte, wegen des Gehaltes der Präparate an braunfärbendem Digitoxin (S. 96).

Nun ist ferner bemerkenswerth, dass man durch Combination der Methode mit einer Modification der oben (S. 97 u. 98) angegebenen Keller'schen Methode die am wenigsten charakteristische Reaction auf Digitoxin zu einer sehr charakteristischen umgestalten kann.

Man erhält das modificirte Keller'sche Reagens, indem man 100 ccm Eisessig mit 1 ccm der besprochenen Eisensulfatlösung vermischt. Zur Ausführung der combinirten Methode nimmt man etwas mehr Substanz als bei den einfachen; einige zehntel Milligramm genügen aber auch hier.

Schichtet man in einem Probirröhrchen unter die Lösung des Digitoxins in 3 bis 4 ccm eisenhaltigen Eisessigs ein gleiches Volum der eisenhaltigen Schwefelsäure, so entsteht sofort an der Grenze beider Flüssigkeiten eine tief dunkle Zone; nach etwa 2 Minuten zeigt sich über dieser ein blauer Streifen, und nach 30 Minuten ruhigen Stehens ist der ganze Eisessig tief indigblau gefärbt, welche Farbe in mehreren Stunden in ein kräftiges Blaugrün umgewandelt wird. Die Schwefelsäure färbt, sich dagegen so gut wie gar nicht [1]).

Da Digitalinum verum unter diesen Bedingungen nur die Schwefelsäure färbt, und zwar in gleicher Weise, wie wenn man ohne Eisessig arbeitet, so ist dadurch begreiflich die Möglichkeit gegeben, beide Verbindungen neben einander zu erkennen; ein Gemenge beider Glykoside wird die Schwefelsäure rothviolett, den Eisessig gleichzeitig indigblau färben.

Digitonin ruft auch hier keine Veränderung hervor [2]).

Zu Seite 140, Anm. 2.

Ich habe hier behauptet, dass, entgegen einer früheren Annahme Aether einer weinsauren Lösung von Papaverin nur sehr geringe Mengen des Alkaloids entzöge, und dass dasselbe auch aus alkalischer Lösung durch Aether nicht gerade leicht aufgenommen werde. Zur Bestätigung dessen will ich kurz die Ergebnisse der einschlägigen, von Herrn Nehry angestellten Versuche hier anführen. 0,2 g Papaverin wurden in 20 ccm Wasser unter Zusatz von etwa 0,2 g Weinsäure aufgenommen und die Flüssigkeit mit je 25 ccm Aether dreimal ausgeschüttelt. In die erste Ausschüttelung gingen 4 mg, in die letzten beiden je 2 mg des Alkaloids ein. Dann wurde die Lösung mit Kalilauge übersättigt und dreimal mit je 25 ccm Aether geschüttelt. Aufgenommen

---

[1]) Das Zersetzungsproduct des Digitoxins, das Digitoxiginin, liefert die Reaction nicht. Ueber das sonstige Verhalten dieses, wie auch der Spaltungsproducte der anderen Digitalisstoffe (des Digitaligenins und Digitogenins) gegenüber den in Rede stehenden Reagentien siehe die Originalabhandlung.

[2]) Mittelst der combinirten Methode konnte ich Digitoxin und Digitalinum verum völlig sicher neben einander in dem französischen Digitalin von Merck erkennen, während das aus derselben Quelle bezogene deutsche Digitalin, welches nur die eisenhaltige Schwefelsäure färbte, nicht aber die Essigsäure, sich frei von Digitoxin erwies.

hatten die ersten 25 ccm 0,5065 g Papaverin, die zweiten 0,045 g, die dritten 0,0215 g.

Bei einem zweiten, unter ganz gleichen Bedingungen angestellten Versuche wanderten in den Aether aus saurer Lösung ein bezw. 0,0025 und 0,0022 g der Base, aus der dann alkalisch gemachten Flüssigkeit bezw. 0,062, 0,018 (?) und 0,0583 g des Alkaloides. Wegen der Schwerlöslichkeit des Papaverins in Aether empfiehlt es sich, bei dem Versuche der Abscheidung dieses Alkaloides reichliche Mengen von Aether oder ein besseres Ausschüttelungsmittel, etwa Chloroform, anzuwenden.

Einer schwefelsauren Lösung des Alkaloides entzieht Aether kaum Etwas. 0,2 g der Base wurden in 20 ccm Wasser unter Zusatz von 10 Tropfen Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und die Lösung dreimal mit je 25 ccm Aether geschüttelt. In die erste Ausschüttelung waren etwa nur 1,5 mg eingegangen, in die letzten keine wägbare Mengen.

Während hiernach die Menge des in den ätherischen Auszug aus saurer Lösung bei der Stas-Otto'schen Methode übergehenden Papaverins als eine sehr geringe bezeichnet werden kann, gehen aber aus der sauren weinsauren Lösung beachtenswerthe Mengen von Narkotin in den Aether über, wie Versuche bewiesen, die wiederum Herr Nehry auf meine Veranlassung angestellt hat. So wurden einer Lösung von 0,2 g Narkotin, die unter Zusatz von etwa 0,2 g Weinsäure in 20 ccm Wasser bereitet war, durch dreimaliges Schütteln mit je 25 ccm Aether entzogen bezw. 0,0143, 0,0108, 0,0102 g, entsprechend etwa 18 Proc. der Base; durch abermaliges Schütteln der dann alkalisch gemachten Flüssigkeit mit je 25 ccm Aether 0,1167, 0,0340, 0,010 g Narkotin. Von den angewandten 0,2 g Narkotin wurden hiernach im Ganzen 0,196 g wieder erhalten. Was Aether der weinsauren Lösung entzog, war die freie Base. Weitere, unter gleichen und auch etwas variirten Bedingungen angestellte Versuche ergaben, dass durch 75 ccm Aether durchschnittlich der weinsauren Lösung des Narkotins 10 Proc. der Base entzogen wurden. Die auf S. 84 in Anm. 1 angeführten Versuche sind, wie ich nun bestimmt behaupten kann, mit einem wesentlich nur aus Narkotin bestehenden Präparate angestellt worden. Auf S. 140 in Anm. 2 bezeichnete ich dieses als ein „sehr unreines“ Papaverin.

Diesen Thatsachen gegenüber darf man behaupten, dass ein Theil des Narkotins immer schon in dem Verdunstungsrückstande der ätherischen Ausschüttelung — P — aus der weinsauren Lösung zu suchen sein wird, die sich bei der Stas-Otto'schen Methode ergiebt, neben Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin (Seite 123 u. 138). Aus schwefelsaurer Lösung nimmt Aether kaum beachtenswerthe Mengen von Narkotin auf.

Das beregte Verhalten der Salze der Base gegen Aether kann füglich nicht Wunder nehmen, wenn man die schwach basischen Eigenschaften derselben und auch berücksichtigt, dass die Narkotinsalze

schwächerer Säuren schon durch viel Wasser, die der flüchtigen Säuren bereits beim Eindampfen ihrer Lösungen unter Abscheidung des Alkaloides zerlegt werden, wie längst bekannt ist.

Zu Seite 189, Anm.

Nach F. Mylius und O. Fromm (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 9, 144: Versuche zur Herstellung von reinem Zink) enthält das im Handel als rein bezeichnete Zink in jedem Falle leicht bestimmbare Mengen von Blei, Cadmium und Eisen. Ganz reines Metall soll sich — beiläufig erwähnt — durch wiederholte elektrolytische Raffination desselben in basischer Zinksulfatlösung erhalten lassen. Das schwammige Product bedarf dann nur noch des Umschmelzens und der Sublimation im Vacuum. Nach R. Funk (Ueber den Schwefel- und Kohlenstoffgehalt des Zinks; Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3129) enthalten die gereinigten Zinksorten des Handels von metallischen Verunreinigungen gewöhnlich Spuren von Schwefel und mitunter solche von Kohlenstoff. Da beide kaum merklich in dem Metall löslich sind, so lässt sich dieses durch einfaches Schmelzen und Filtriren davon befreien. Den Geruch des aus Zink mit reinen Säuren entwickelten Gases führt Funk grösserentheils auf Schwefelwasserstoff zurück. Kohlenwasserstoffe sollen in merklicher Menge noch Violette (Compt. rend. 77, 910) in dem Gase nicht enthalten sein (vergl. S. 165).

Zu Seite 248.

Eine für den Blutnachweis mittelst Guajakharz sehr bemerkenswerthe Abhandlung, die auch ein neues Verfahren der Ermittelung von Blut mittelst jenes Harzes enthält, hat kürzlich Ed. Schaer in dem Jahrgang 1896 der „Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie“ unter dem Titel: Ueber die Anwendungen der Guajakharzlösung (Guajaktinctur) als Reagens, veröffentlicht.

Schaer empfiehlt zur Nachweisung des Blutes eine 1 bis 2 proc. Guajaktinctur und zur Herstellung dieser das Resina Guajaci depurata von Gehe u. Co. in Dresden, welches durch Lösung, Filtration und Verdunstung des Lösungsmittels aus dem natürlichen Harze erhalten wird. Auch er hält es zur Vermeidung von Verwechselungen mit anderen guajakbläuenden Stoffen, namentlich auch salpetriger Säure, deren Ammonsalz sich bekanntlich schon beim Verdunsten von Wasser an atmosphärischer Luft bildet und oft in Papier und Leinwand nachgewiesen wurde, für unerlässlich, nach dem Vorgange von Vitali die zu prüfende Flüssigkeit einerseits mit neutraler Guajaktinctur, andererseits mit dieser unter Zusatz von etwas Essigsäure zu vermischen und erst bei negativem Ausfalle beider Proben die entscheidende Reaction mit Guajaktinctur und ozonisirtem Terpentinöl vorzunehmen. Sehr bewährt hat sich nach Schaer für den Zweck die seiner Zeit von Hünefeld empfohlene Reagensflüssigkeit; die aus einer Mischung gleicher Theile

von jenem Oele, Chloroform und Alkohol, welcher 1/10 Volum des Terpentinöles an Essigsäure und schliesslich etwas Wasser bis zur eben beginnenden Trübung zugesetzt wurde, besteht [1]).

Dem weiteren Bedenken, welches sich daraus ergiebt, dass fermentartigen thierischen Substanzen und pflanzlichen Enzymen (z. B. Diastase, Malzferment) gleich dem Blutfarbstoff nicht selten eine ozonübertragende Wirkung zukommt, und dass auch sie deshalb zu Verwechselungen Veranlassung geben könnten, hält Schaer die Thatsache entgegen, dass die ozonübertragende Eigenschaft der erwähnten Substanzen durch Erwärmung auf 100°, sowie auch durch kleine Mengen von Blausäure aufgehoben oder mindestens in höchst auffälligem Grade abgeschwächt wird. Sollte deshalb bei positivem Ausfalle einer Guajakblutreaction die Bläuung nicht durch Blutfarbstoff, sondern durch einen fermentartigen Eiweisskörper hervorgerufen sein, so müsste die vermeintliche Blutlösung, einige Minuten auf 100° erhitzt oder mit etwas wässeriger Blausäure versetzt, bei nunmehrigem Zusammenbringen mit der Hünefeld'schen Flüssigkeit und Guajaklösung keine oder nur eine schwache Bläuung bewirken, während auf den Blutfarbstoff weder die hohe Temperatur noch die Blausäure hemmend im Sinne der Sauerstoffübertragung wirken würden. Ja, es kommt dem eingetrockneten Blute dieses Vermögen in relativ höherem Maasse als dem frischen zu, wie auch ich fand! Endlich räth Schaer, zur Vermeidung von Irrthümern, nicht zu versäumen, sich vor dem entscheidenden Versuche von der Indifferenz des ozonisirten Terpentinöles gegen die Guajaktinctur zu überzeugen. Bei der Insolation frisch destillirten Oeles soll nämlich der activirte Sauerstoff theilweise von demselben dergestalt aufgenommen werden, dass das Oel, wenn auch nur für sehr beschränkte Zeit, die Guajaklösung unmittelbar bläut. Ein Oel hingegen, das nach Insolation unter Luftzutritt einige Zeit sich selbst überlassen wurde, zeigt nur mehr das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes, welches die Guajaklösungen nicht unmittelbar, sondern nur unter Mitwirkung sauerstoffübertragender Körper bläut, Angaben, die ich ebenfalls voll bestätigen kann.

Das von Schaer empfohlene neue Verfahren zum Nachweise von Blut gründet sich nun darauf, dass Blutfarbstoff in wässerigen Flüssigkeiten, worin Guajakharz zur Ausscheidung gelangt, mit diesem sich ausscheidet, sich dem Harze in feiner Vertheilung beimengt, später, bei geeigneter Behandlung, wieder aufgeschlossen wird und dann in der

[1]) Auch ich kann diese Flüssigkeit sehr warm empfehlen; ich habe oft beobachtet, dass eine Mischung dieser mit Guajaklösung sich auf Zusatz einer kleinsten Menge von Blut tief indigblau färbte. Statt des Terpentinöles ist auch als Ozonquelle das jetzt im Handel leicht erhältliche Wasserstoffsuperoxyd empfohlen worden. Sein activer Sauerstoff wird wie der des Terpentinöles von Blutstoffen auf das Guajakharz übertragen. Ich habe bei Anwendung dieses Superoxydes nie so schöne blaue Reactionen erhalten, als wenn ich mich des Terpentinöles bediente, ja häufig recht undeutliche oder gar keine Bläuungen, so dass ich dem Wasserstoffsuperoxyd nicht das Wort reden möchte.

Lage ist, sauerstoffübertragend zu wirken. Zudem bleiben bei der Ausscheidung des gleichsam bluthaltig gewordenen Harzes zahlreiche fremde Stoffe in Lösung, werden also entfernt.

Was schliesslich die Methodik des in Rede stehenden Verfahrens anlangt, so hat Schaer diese folgendermaassen beschrieben.

Die gemeinsame Ausfällung von Blutbestandtheilen und Guajakharz aus wässeriger Lösung kann in zweierlei Art ausgeführt werden, entweder durch Eingiessen der Guajaktinctur in die bluthaltige wässerige Lösung oder aber mittelst Zugiessens der wässerigen Blutlösung zu einer bestimmten Menge von Guajakharzlösung [1]). Die Wahl der einen oder anderen Art wird wenigstens theilweise von der Natur und Menge der durch Extraction von Blutflecken erhaltenen Blutlösung abhängig zu machen sein, obwohl sich in der Regel die erstere Methode empfehlen wird. Da die drei Formen des Blutfarbstoffes, welche bei forensischen (auch pathologisch-chemischen) Untersuchungen in Frage kommen (Hämoglobin, Methämoglobin und Hämatin), sich in der Guajakreaction hinsichtlich ihrer ozonübertragenden Wirkung qualitativ übereinstimmend zeigen und auch bei der gemeinsamen Ausscheidung mit Guajakharz (aus wässerigen Lösungen) sich analog verhalten, so kann die Aufschliessung und Extraction der Flecken etc. mit Wasser sowohl in neutraler, als saurer oder alkalischer Lösung — je nach Art der Objecte und sowohl in der Kälte als in der Wärme erfolgen; was aber die Vermischung der wässerigen Blutlösung mit Guajaktinctur behufs Ausscheidung des Harzes betrifft, so muss bei der ersteren alkalische Reaction durchaus vermieden werden, da Alkalien die Färbung des gelösten Guajakharzes modificiren und sehr störend auf die Bläuung der Harzsäure einwirken. Eine alkalische Flüssigkeit muss deshalb vorher mit Essigsäure neutralisirt werden, und da diese Säure unter gewöhnlichen Umständen die Guajakreactionen nicht beeinträchtigt, dagegen conservirend auf die Färbung fein zertheilten Guajakharzes zu wirken scheint, so ist die Gegenwart kleiner Mengen dieser Säure bei den Ausfällungen nicht zu beanstanden. In gewissen Fällen kann auch das Ausziehen eines Blutfleckens oder eines bluthaltigen Objectes mit saurem Alkohol geboten erscheinen; eine so erhaltene weingeistige saure Hämatinlösung kann sodann direct mit Guajakharzlösung gemischt und durch Wasserzusatz das Harz mit anhängendem Blutfarbstoff ausgeschieden werden. Bei allen derartigen Ausfällungen von Guajakharz in Gegenwart von Blutbestandtheilen ist eine erhebliche Verdünnung des Blutfarbstoffes keineswegs ängstlich zu vermeiden, da selbst in Lösungen von geringem Blutgehalt das sich ausscheidende Harz noch genügend Blutfarbstoff fixirt, um später die Bläuung mit hinreichender Deutlichkeit zur Erscheinung zu bringen.

---

[1]) Ich empfehle für den Zweck eine concentrirte Guajaktinctur anzuwenden: man hat dann zur Ausfällung des Harzes etc. nicht so viel wässerige Flüssigkeit nöthig, als bei Anwendung der sonst empfohlenen 1 bis 2 proc. Harzlösung.

Die Aufsammlung und weitere Behandlung des Blutfarbstoffharzgemenges geschieht in einfachster Weise mittelst Filtration der durch die Harzausscheidung milchig getrübten Flüssigkeiten durch ein für Niederschläge wenig durchlässiges Analysenfilter [1]), Trocknung unter möglichstem Abschlusse belichteter atmosphärischer Luft, zuletzt im Exsiccator, und Aufbewahrung in dunkel gefärbten, wohl verschlossenen Gläsern [2]). Die Guajakblutreaction lässt sich sodann zu beliebiger Zeit so hervorrufen, dass kleine Filterstücke, nachdem sie einige Minuten lang mit wenig Wasser befeuchtet worden sind, entweder mit etwas Hünefeld'scher Flüssigkeit oder mit einer etwas Essigsäure enthaltenden Mischung von Wasserstoffsuperoxydlösung und Weingeist übergossen werden. Es nimmt in diesem Falle bei Gegenwart von Blutfarbstoff nicht allein das Papier, sondern in Folge Lösung des Guajakharzes auch die überstehende Flüssigkeit eine mehr oder weniger intensive und, wie besonders betont werden mag, auffallend rein blaue Färbung an. Hierbei ist in dem Ausfalle der Reaction kaum ein wesentlicher Unterschied zu bemerken, wenn die mit dem bluthaltigen Harze bedeckte Papierfläche bald nach ihrer Herstellung und Trocknung oder aber nach 5 oder 10 Jahren der beschriebenen Operation unterworfen wird, obgleich nicht daran zu zweifeln ist, dass bei sehr langer Aufbewahrung solcher Objecte allmählich eine gewisse Abschwächung der Reaction eintreten wird [3]).

---

[1]) Es empfehlen sich zu diesem Zwecke, namentlich wegen der Möglichkeit späterer Löslösung des Harzüberzuges, die in neuerer Zeit beliebt gewordenen „gehärteten" Filter. — Falls die Flüssigkeit auch nur kleine Mengen einer freien Säure (mit Ausnahme der Essigsäure) enthalten sollte, ist vor definitiver Trocknung des Filters sorgfältiges Auswaschen mit thunlichst wenig destillirtem Wasser erforderlich. In solchen Fällen, wo bei Mischung der auf Blut zu prüfenden Lösung mit Guajaktinctur entweder direct oder bei Ansäuerung der Probe mit Essigsäure Blaufärbung der Mischung bezw. Ausscheidung blauen Harzes eintreten sollte, hat es natürlich keinen Zweck, dieses ausgeschiedene Harz mit den etwaigen Blutbestandtheilen auf einem Filter zu sammeln, dann ist von der in Rede stehenden Probe Abstand zu nehmen.

[2]) Um zu verhüten, dass sich dem Blutstoffharzgemenge ozonübertragende Enzyme (Fermente) beimengen und zu Irrthümern Veranlassung geben, dürfte es sich empfehlen, in Fällen, wo nach Lage der Verhältnisse überhaupt an die Anwesenheit solcher Stoffe gedacht werden kann, die auf Blut zu prüfende Flüssigkeit vor der Mischung mit der Guajaktinctur auf 100° etwa zu erwärmen, wodurch alle Enzyme, nicht aber die Blutstoffe die ozonübertragende Wirkung einbüssen. Wenn dann der Harzniederschlag die Hünefeld'sche Flüssigkeit bläut, so darf daraus mit Sicherheit auf die Gegenwart von Blutstoffen in demselben geschlossen werden. Jenes Erhitzen kann natürlich unterbleiben, wenn z. B. der fragliche Blutfleck mit heissem Eisessig behandelt wurde, wobei alle etwa vorhandenen Enzyme ihre ozonübertragenden Eigenschaften schon verloren haben werden.

[3]) E. Schaer hatte die Güte, mir einige Stückchen Papier zur Verfügung zu stellen mit einem nur eine sehr dünne Schicht bildenden Blutharzniederschlage, der angeblich im Jahre 1873 (!) dargestellt war. Ein kleinster Theil dieses Papieres färbte eine angemessene Menge des Hünefeld'schen Liquor tief blau.

SACH-VERZEICHNISS.

A.

B.

D.

E.

F.

I (i).

J.

K.

L.

M.

N.

T.

U.

V.

W.

Z.

Druckfehler und Berichtigungen.

S. 26 vorletzter und letzter Absatz muss es Poleck, nicht Polleck heissen.

S. 31, Anm. 2 lies statt: Eine solche hat — —, Eine Vergiftung mit ätherischem Bittermandelöl hat — —.

S. 48 letzte Zeile muss es heissen nicht *Tinctura Cholchici*, sondern *Tinctura Colchici.*

S. 54, Zeile 2 muss es heissen: *Nicotiana Tabacum*, nicht *Nicotina Tabacum.*

S. 68 drittletzter Absatz muss es heissen: Noch **mit** einer Lösung — —, nicht: Noch in einer Lösung — —.

S. 73 zu Emetin: Keller hält einen Mindestgehalt der Droge von 2,5 Proc. Emetin für gerechtfertigt, Dieterich einen solchen von 2 Proc. für nicht zu hoch gegriffen.

S. 86, Pilocarpin, Zeile 3 muss es heissen: *Pilocarpus*, nicht *Pinocarpus.*

S. 105, vorletzter Absatz muss es heissen: Wefers-Bettink, nicht Wefers, Bittink.

Fig. 1.

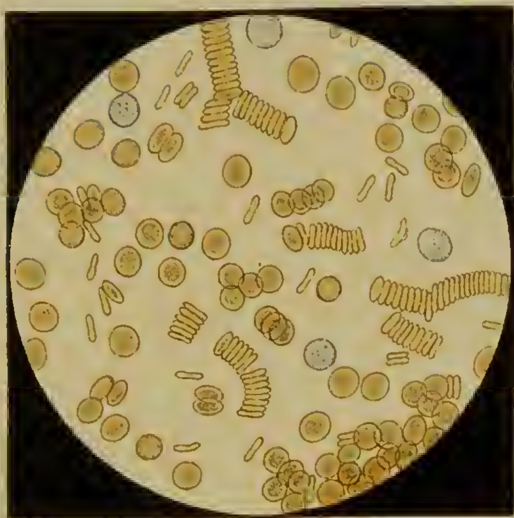


Fig. 2.

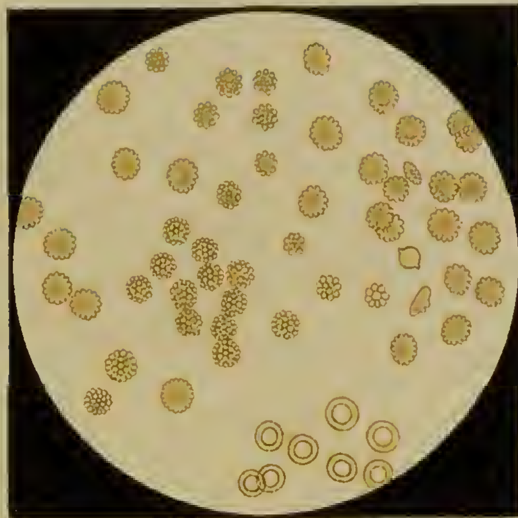


Fig. 3.

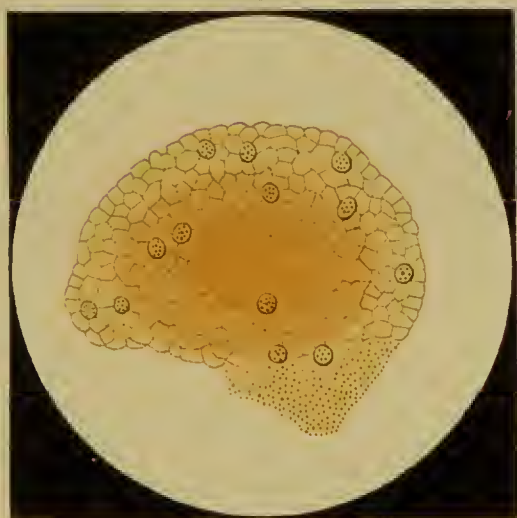


Fig. 4.



Otto, Gitte. Lith. Anst. Julius Klinkhardt Leipzig

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig

